



**HAL**  
open science

# PROPRIETES MAGNETIQUES ET OPTIQUES DE CRISTAUX DOPES TERRES RARES POUR L'INFORMATION QUANTIQUE

Robert Marino

► **To cite this version:**

Robert Marino. PROPRIETES MAGNETIQUES ET OPTIQUES DE CRISTAUX DOPES TERRES RARES POUR L'INFORMATION QUANTIQUE. Matériaux. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2011. Français. NNT: . pastel-00746050

**HAL Id: pastel-00746050**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00746050>**

Submitted on 26 Oct 2012

**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.



# **UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE 1**

**Ecole doctorale Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement**

**Doctorat**

**Science des Matériaux**

**ROBERT MARINO**

**PROPRIETES MAGNETIQUES ET OPTIQUES DE CRISTAUX DOPES TERRES RARES  
POUR L'INFORMATION QUANTIQUE**

*Thèse dirigée par Dr. Hervé VEZIN et Dr. Philippe GOLDNER*

Soutenue le 30 Novembre 2011

**Jury :**

**Dr. Mikael AFZELIUS, rapporteur**  
**Dr. Serge GAMBARELLI, rapporteur**  
**Dr Jean-Louis LE GOUËT, président du jury**  
**Dr. John J.L. MORTON, examinateur**



## Remerciements

Ecrire des remerciements n'est jamais chose aisée, néanmoins c'est la contrepartie naturelle d'un travail de thèse, en effet, de nos jours la recherche ne se fait plus seul. Rien ne serait possible sans les nombreux échanges scientifiques et humains qui permettent à chaque chercheur d'avancer quelles que soient les difficultés auxquelles il est confronté.

Mes remerciements vont tout d'abord aux membres du jury qui ont eu l'amabilité et la gentillesse d'évaluer mon travail : Mikael Afzelius, Serge Gambarelli, Jean-Louis Le Gouët et John Morton. Mes remerciements sont doubles voire triple. Double car vous n'avez pas seulement évalué ce travail de thèse mais vous l'avez aussi permis. Cette thèse n'aurait jamais pu débiter sans vos découvertes qui ont toujours été, pour moi, source d'inspiration et d'émerveillement. Triple car j'ai eu la chance de nouer des relations de travail et j'aime à croire d'amitié avec plusieurs d'entre vous, notamment dans le cadre du projet QuRep. Les discussions que nous avons pu avoir ont toujours été très fructueuses pour moi et je n'oublierai pas l'accueil que vous avez fait à ce jeune chimiste dans une communauté de physicien. Un grand merci à John, enfin, sans qui une grande partie de ce travail de recherche aurait été manquante. Les expériences que nous avons pu faire à Oxford grâce à lui sont un des résultats dont je suis le plus fier.

Je tiens aussi à remercier Guy Buntinx et Didier Gourier de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs.

J'aurais aimé faire mienne la fameuse réplique du Cid, « Nous partîmes cinq cents; mais par un prompt renfort, Nous nous vîmes trois mille en arrivant au port [...]» pour résumer ces 3 années de thèse. Malheureusement nous partîmes 5 et arrivâmes 3. Ce travail a été initié par deux jeunes chercheurs très prometteurs Olivier Guillot Noel et Ivan Lorgeré qui ont eu la malchance de se trouver au mauvais endroit, au mauvais moment. Merci pour tout ce que vous m'avez apporté durant cette année à vos cotés. Boa viagem rapazes !

Heureusement pour moi, j'ai pu m'appuyer sur Hervé et Philippe, mes directeurs de thèse, pour poursuivre mes travaux.

Hervé, merci pour ces trois très belles années. Mes séjours à Lille ont toujours été une bouffée d'air frais, notamment grâce à ton humour et à ton esprit. Je n'oublierai jamais ta dextérité et ta maîtrise de la RPE. Rien n'est impossible avec toi, sauf quand l'hélium l'a décidé ! Merci de m'avoir transmis ton savoir et ton savoir faire et surtout de m'avoir fait confiance dès le début et de m'avoir donné, tout au long de ses trois années, les moyens de travailler comme un chercheur à part entière.

Philippe, merci d'avoir rapidement repris la main après la disparition d'Olivier. Cette période n'a été facile pour personne mais je sais qu'elle l'était encore moins pour toi. Je te remercie de ne pas avoir baissé les bras et d'avoir tenu le cap malgré tout. Un grand merci pour ton implication soutenue durant la dernière année de thèse, notamment lors de l'exploitation finale des données, la rédaction du manuscrit et la préparation de la soutenance.

Cette thèse a été l'occasion de faire de très belles rencontres et de poursuivre de solides amitiés.

Au labo tout d'abord et plus particulièrement dans le bureau des thésards : Flo, Péo et Arnold, je crois que si je devais raconter tout ce que nous avons fait, une thèse n'y suffirait pas. Pour faire court, merci pour tous ces moments passés ensemble à déconner, à parler sciences (pas trop non plus, c'est pas bon pour la santé) à partager de bons repas et surtout à se soutenir durant les différentes épreuves que nous avons tous vécues et je vous attends pour une revanche au mayflower (sans tricher la prochaine fois !). Flo, une petite mention spéciale pour toi quand même ;)



Merci aussi à tous les thésards de la promo 2008 qu'ils aient fait partie ou non du labo : Andréas, Sam, Fred, Christian, JP, Damien, Ning, Charles, Nolwenn et PA !

Merci aussi aux « vieux » qui se sont enfuis avant et tout particulièrement à Olivier D. pour les ragots et la transmission de savoir en RPE !

Je souhaite beaucoup de courage aux nouveaux, Biagio (j'ai bien fait attention à ne pas dire les jeunes) Xavi, Mathieu, Simon et Anaëlle. Merci Vianney pour l'année passée à maniper ensemble au LAC. Pour toi aussi le destin n'a pas été facile et je te félicite d'être allé jusqu'au bout. Les années à venir risquent d'être très mouvementées mais je suis sûr que vous allez vous en sortir sans problèmes.

Merci aussi à Domitille pour ta gentillesse, Alban pour les discussions scientifiques et moins scientifiques, Patrick pour ses histoires drôles (même si dans 90% du temps elles n'avaient pas de fin !), Isabelle et Ikrame pour votre gentillesse et votre compétence et Daniel, Gilles et Patrick G. pour vos histoires et votre bonne humeur ! Un grand merci aux personnels techniques du labo Julien, Laurent (big up !), Jeff et Yann pour votre disponibilité et votre compétence, c'est grâce à vous que le labo tourne et qu'il est tel qu'il est aujourd'hui.

Enfin, encore une fois, merci beaucoup Didier d'avoir été là quand il le fallait et bravo pour ta gestion du labo qui n'avait rien de facile ! Bon vent à toi Gérard et bon courage pour la suite.

Merci aussi à tous ceux qui m'ont accueilli à Lille, Nadia, Greg, Maylis et tous les autres qui m'ont si bien accueilli à chaque fois !

J'en profite aussi pour remercier très sincèrement trois personnes qui m'ont, chacune à leur manière menée sur le chemin de la recherche : Mme Le Barny, Johann Petit et Philippe Barboux.

Ma première rencontre avec les sciences a eu lieu au lycée avec une prof de physique chimie qui a su me transmettre sa passion et à qui je dois d'être arrivé aussi loin aujourd'hui. Un grand merci aussi à toi Philippe de m'avoir le premier mis le pied à l'étrier et montré ce que c'est d'être un chercheur lorsque tu m'as accueilli pour quelques semaines dans ton labo. Ça a été pour moi une vraie révélation. Enfin, merci à toi Jo pour les quatre mois intenses mais très plaisants que j'ai pu passer à l'Onera. Tu m'as permis de renforcer mes convictions à un moment où j'hésitais entre une carrière dans le « management » et dans la recherche. Je te dois aussi d'en être là aujourd'hui. Un merci très sincère à vous trois.

Cette thèse a été la continuation de 3 années de formation « initiale » à Chimie Paris au cours desquelles il m'a été donné de rencontrer des personnes hautes en couleurs. Il m'est impossible de ne pas commencer par Tata Dominique ! Merci beaucoup Dom pour les innombrables pauses café, les conseils, les coups de main, les ragots, les fous rires et tout ce que j'oublie de mentionner. Bravo pour ton nouveau poste, j'envierai presque les étudiants brestois (s'ils n'étaient pas à Brest !) de t'avoir. Attention quand même à ne pas être trop démago avec eux. Sois ferme !

Merci Michel pour tes traits d'humour et ton soutien sans à chaque fois que j'en ai eu besoin. Bon courage pour la mise en place de l'UMR unique, s'il y a bien quelqu'un qui peut y arriver, c'est toi !

Merci Alain pour le soutien que vous m'avez apporté à la fois lorsque j'étais étudiant à l'école puis en tant que jeune doctorant. En tant qu'ancien élève, je vous remercie aussi pour tout ce que vous avez apporté à notre école. La transition est toute trouvée pour vous féliciter, Valérie, pour votre arrivée et votre énergie. Je vous souhaite bon courage pour la suite, même si je ne doute pas que vous saurez prendre les bonnes décisions le moment venu !

Trois ans de thèse, c'est bien, mais c'est encore mieux lorsque l'on en profite pour faire d'autres activités à côté.

J'ai passé près de 18 mois à hypios, y menant littéralement une double vie le soir et c'est probablement une des périodes les plus formatrices et intellectuellement épanouissantes de ma vie. Un grand merci donc à toute l'équipe pour m'avoir montré quoi faire et surtout ne pas faire !

L'expérience que j'y ai acquise m'a permis de démarrer avec plusieurs amis une très belle aventure, PhD Talent. Durant deux ans nous avons travaillé à mettre en place une association pour valoriser l'image des docteurs et favoriser leur insertion professionnelle dans le privée. Sacrée histoire faite de très belles réussites, d'échecs retentissants aussi et surtout de rencontres qui m'ont permises de nouer de sincères amitiés. J'en profite pour remercier encore une fois tous ceux qui nous ont aidé dans cette histoire : ParisTech en premier lieu, Université ParisEst, Sorbonne Paris Cité, la Mairie de Paris, la Région Ile de France, Adoc Talent Management (il y aurait beaucoup de chose à dire sur l'importance d'Adoc dans la réussite de PhD Talent et un simple merci ne suffit pas mais je me rattraperai avec un bon dîner à la maison !), les associations et les structures françaises et européennes de valorisation du doctorat et enfin les entreprises qui nous ont fait confiance, notamment L'Oréal (et plus particulièrement merci à vous deux, François et Michel). Bien que j'ai déjà eu l'occasion de les remercier et de les féliciter pour leur travail, je tiens à redire ici que ce projet n'aurait bien évidemment jamais pu devenir réalité sans l'énorme travail accompli par l'ensemble des membres. Bravo à tous et encore merci pour tout ce que vous avez fait ! Comme disait Coluche, tous les hommes sont égaux mais il y en a qui sont plus égaux les autres ! J'en profite donc pour remercier et féliciter plus particulièrement Andréas, Arnold, Charles, Charlie, Cyril, Emilie, Enbo, Heidi, Julien, Louis, Mathieu, Ning et Xavi.

Peu après avoir reçu mon diplôme, j'ai rejoint l'association des anciens élèves de CP. La crise de 2008 était passée par là et je voulais profiter de mon temps libre pour donner un coup de main à mes camarades laissés sur le carreau. Entre la reprise des groupes de travail, l'organisation de conférences networking, de tables rondes, le changement de nom de l'association, le rajeunissement de l'équipe et la négociation de partenariats on peut dire que j'ai largement trouvé de quoi occuper mon temps libre ! Bravo et merci à toi JBB d'avoir initié tous ces changements. J'ai pu apprendre énormément à tes cotés en travaillant avec toi. Merci d'avoir accepté de partager ton savoir avec moi, savoir que je n'aurai jamais pu acquérir ailleurs, même dans les meilleures universités américaines ! Merci enfin pour tous les conseils que tu m'as prodigués tant au niveau professionnel que personnel et pour ton amitié sans faille. Je ne peux évoquer les alumni sans parler de toi Joëlle ! Merci pour ta bonne humeur quotidienne, ton accent chantant et ta compétence. Je garde un très bon souvenir des différents travaux que nous avons pu faire ensemble, sans oublier les pauses café ! Un grand merci à toi Antoine, sans ton énergie, ton intelligence et ton implication nous n'aurions jamais pu faire tout ce que nous avons fait. Bravo à toi aussi Jean-Louis, réussir à jongler entre Diverchim et l'association comme tu le fais m'impressionne encore et encore. Merci Yves pour ta gentillesse et tes conseils, j'ai réellement pris énormément de plaisir à travailler avec toi dans le groupe emploi. C'est une vraie chance pour tous que de pouvoir te compter parmi nous. Merci enfin à tous les autres membres du bureau et du comité de m'avoir si bien accueilli parmi vous et pour votre soutien le jour de ma soutenance.

A la toute fin 2010, lors d'un cocktail (le champagne a probablement joué un rôle), j'ai eu la chance de me voir proposer de rejoindre la Fondation Pierre Gilles de Gennes à temps partiel pour prendre en charge les relations avec les entreprises. J'ai pu y passer un an aux côtés de toute l'équipe de la Fondation... soit deux personnes ! Honneur aux dames, merci Elettra pour ta gentillesse. C'est un réel plaisir de travailler avec toi. Grâce à toi, les problèmes n'en sont plus car tu y trouves une solution en seulement quelques instants ! Sans le travail acharné de son directeur général, la Fondation n'aurait jamais pu en être là où elle est aujourd'hui. Comme l'a rappelé notre président, en quatre années tu as rempli l'ensemble des missions que l'on t'a demandé de faire (voire plus) et en plus tu as laissé la Fondation plus riche en partant qu'elle ne l'était au début. Un exemple à suivre pour l'ensemble de nos hommes

politiques ! Merci de ta confiance et de tes conseils prodigués durant toute cette année. Tu as vraiment été un chef exemplaire et juste. J'ai réellement apprécié travailler à tes cotés, chaque journée était un nouveau challenge qui m'a énormément enrichi. Luc, bien que ne faisant officiellement pas parti de la Fondation, je me permet de t'y inclure étant donné que c'est dans ce cadre là que nous nous sommes parlés à chaque fois. Merci de ton humour et ta finesse d'esprit. J'espère avoir encore de nombreuses occasions de collaborer avec toi !

Je ne pourrai finir ces remerciements sans citer tous ceux qui m'ont accompagné au niveau personnel durant cette thèse.

Merci donc à Thom (on y est enfin arrivés et on les aura méritées nos vacances à la Réunion !), Clem, Marco, Remy, Diane, Kirsty, Bastounet (je n'oublierai jamais cette soirée au bar d'Osaka), Toutoune, Simon, Thib's, les Duchesses, Cess, JR, Alex (mon ami des Amériques) Lucie, Yemi (yeahh enfin libres !), Matthieu, Marina, Paul, Pierrick, Guillaume, Ben & Caro (bientôt fini pour toi aussi), Romain, Papy et Mamy même si je n'ai pas réussi à vous rendre visite comme je l'aurais aimé, Angélique, Céline, Julien, Vincent, Cécilia, Cyril, Enbo, Ning, Charlie, Xavi, Mathieu, Hugo, Julia, Antoine & Su-Ning, Aude & Julien, Chloé (merci pour ces 4 ans et demi passés ensembles, nous avons partagé énormément de choses et je te souhaite beaucoup de très belles choses pour la suite) et tous les autres pour tous ces moments d'évasions que vous m'avez offerts durant ces trois années et qui m'ont permis de mener cette thèse jusqu'au bout.

Merci enfin à ma famille pour m'avoir soutenu et encouragé durant ces trois années et plus particulièrement un grand merci à toi sœurlette ;)

J'arrive maintenant à la fin de mes remerciements et il ne me reste « plus qu'à » remercier celle avec qui je partage ma vie désormais. Merci à toi amore mia d'avoir été là sur la fin pour me soutenir durant la soutenance, d'avoir fait en sorte que je puisse me consacrer sur l'essentiel sans avoir à me soucier du reste. Merci d'être toi, merci d'être là, j'espère être à ta hauteur. Pour le reste, ce sont des choses que je préfère chuchoter à ton oreille...

## Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1 - 16</b>
Bibliographie	14
<b>Chapitre 1 : Les terres rares</b>	<b>17 - 34</b>
1 Propriétés remarquables des terres rares	19
2 Niveaux d'énergie des ions de terres rares	20
2.1 Contributions principales	21
2.2 Contributions traitées en perturbations	23
3 Contributions à la largeur de raie	26
3.1 Elargissement inhomogène	26
3.2 Elargissement homogène	28
Bibliographie	31
<b>Chapitre 2 : Méthodes expérimentales</b>	<b>35 - 56</b>
1 Introduction	37
2 Description du système expérimental	38
3 RPE en onde continue	40
4 RPE en impulsions	45
4.1 Effet de l'application d'une impulsion sur un paquet de spins	46
4.2 Echos de spins	47
4.3 Mesure du $T_1$ par inversion recouvrement (Inversion Recovery)	49
4.4 L'ESEEM à trois impulsions	50
4.5 ENDOR en impulsions	52
Bibliographie	55
<b>Chapitre 3 : Etude de <math>Nd^{3+}</math> : <math>Y_2SiO_5</math></b>	<b>57 - 112</b>
1 Présentation du cristal de Nd : YSO	59
1.1 Introduction	59
1.2 Présentation du cristal	59
2 Etude de la sensibilité au champ magnétique de l'ion $Nd^{3+}$ par RPE continue	67
3 Etude de la dynamique de $Nd^{3+}$ dans la matrice de $Y_2SiO_5$	73
3.1 Introduction aux sources de perturbations	76
3.2 Anisotropie des temps de relaxation	78
3.3 Etude de la diffusion spectrale dans le cristal de Nd : YSO	83
3.3.1 Mises en évidence de la diffusion spectrale	83
3.3.2 Analyse quantitative des poids des différents mécanismes de diffusion spectrale	85
3.3.3 Diffusion spectrale instantanée	88
3.3.4 Etude approfondie de la diffusion spectrale	89
3.3.5 Cas particulier de l'interaction $Y^{3+}$ - $Nd^{3+}$	98
4 Mesure du temps de cohérence hyperfin	103
5 Conclusion	108
6 Bibliographie	110

<b>Chapitre 4 : Etude de Er<sup>3+</sup> : YLiF<sub>4</sub></b>	<b>113- 141</b>
1. Présentation du cristal de Er : YLF	115
1.1. Introduction	115
1.2. Présentation du cristal	116
1.3. Montage expérimental et creusement de trou spectral	119
1.3.1. Montage expérimental	119
1.3.2. Spectroscopie de creusement de trou spectral	120
2. Spectroscopie optique sous champ magnétique des niveaux Zeeman	121
2.1. Notions de théorie de champ cristallin	122
2.2. Etude du facteur $g$ et du tenseur hyperfin $A$ par RPE continue et détermination des niveaux de champ cristallin	124
2.3. Dynamique des niveaux Zeeman avec et sans champ magnétique externe	130 132
3. Etude des niveaux hyperfins en vue d'une application pour le protocole AFC	133
3.1. Etude des niveaux hyperfins par spectroscopie de creusement de trou spectral	136
3.2. Etude des niveaux hyperfins sous champ magnétique	137
4. Conclusion	139
Bibliographie	
<b>Conclusion générale</b>	<b>141</b>
<b>Annexes</b>	<b>147</b>

# Introduction générale

---



A en croire les économistes, nous vivons dans l'Age de l'Information. Cela ne veut pas dire que nous sommes en moyenne plus intelligents que nos prédécesseurs mais que le contrôle et la transmission de l'information sont devenus les atouts majeurs pour le développement économique d'une nation.

Nous effectuons de plus en plus d'achats par moyens dématérialisés, ainsi pour l'année 2011, pour les USA seuls, le marché de l'e-commerce est estimé à près de 200 milliards de dollars<sup>1</sup> (12% de croissance par rapport à 2010). Les paiements par téléphonie mobile devraient atteindre, à eux seuls, 670 milliards de dollars en 2015 selon une étude de Juniper Networks<sup>2</sup> (ce qui signifie que 100 000\$ auront changé de main dans le laps de temps nécessaire à lire cette phrase). L'accès à une information avant des concurrents pousse à la construction d'ouvrages telle la fibre optique construite par Spread Networks<sup>3</sup>, longue de 1300 km, qui relie New York à Chicago dans le seul but de permettre aux algorithmes des banques d'investissements d'avoir l'état du marché quelques microsecondes avant leurs concurrents. Nous avons plus particulièrement souligné les enjeux financiers de l'information mais ils sont tout aussi réels dans le cas des données sensibles relatives à l'état civil d'une personne ou encore pour les services de renseignement.

Nous le voyons, les données revêtent un caractère crucial dans notre société, surtout à notre époque. Des méthodes de plus en plus sophistiquées ont été développées par les civilisations successives pour les protéger des yeux indiscrets. Les hommes ont tout d'abord utilisé des méthodes de transposition comme la scytale (X<sup>ème</sup> siècle avant JC) ou de stéganographie. Les progrès mathématiques aidant, les hommes ont complexifié les méthodes de chiffrement jusqu'aux deux Guerres Mondiales qui ont vu un développement considérable de cette Science avec par exemple la mise au point des machines Enigma<sup>4</sup>. Les techniques de cryptographie utilisées de nos jours reposent sur l'utilisation de fonctions surjectives et d'un système de clés publiques/privées rendant très complexe toute tentative de déchiffrement des messages. Néanmoins de récents exemples (attaques des données du FBI, de l'OTAN par les groupes anonymous et LulzSec) ont prouvé que même ces protocoles peuvent être facilement dépassés. En effet, le protocole phare utilisé actuellement pour protéger les informations est basé sur l'algorithme RSA (pour Rivest, Shamir et Adleman, les trois chercheurs du MIT qui l'ont trouvé en 1983) qui repose sur le fait qu'il est difficile de factoriser un grand nombre en produit de nombres premiers. La



sécurité du protocole repose sur la conjecture qui veut qu'avec des algorithmes classiques, le temps pour factoriser la clef en nombres premiers croît exponentiellement avec la longueur de la clef. Or cette conjecture n'a toujours pas été prouvée. Il se peut donc que l'on trouve un algorithme qui permette de casser la clef en un temps raisonnable ce qui pose un grave problème de sécurité publique. Voilà pourquoi il est important de trouver une alternative sûre à ce protocole.

Depuis les travaux de Bennett et Brassard en 1984<sup>5</sup> et Ekert<sup>6</sup> en 1991, nous savons qu'il est théoriquement possible de dépasser ce paradigme en utilisant un système de cryptographie quantique. Ce système est basé sur le concept de superposition d'états et permet de tester si une ligne est surveillée ou non par une tierce personne sans que celle-ci ne le découvre. Cette technique permet donc pour la première fois une transmission de l'information complètement sûre. Ce n'est pas dans le protocole de cryptage de l'information en lui-même que réside la nouveauté (il s'agit d'utiliser une clef à usage unique de la même longueur que le message), mais dans la transmission de la clef de chiffrement. Le principe en est le suivant. Deux personnes Alice et Bob cherchent à se transmettre un message codé en une série de bits pouvant prendre la valeur 0 ou 1. Alice est l'émetteur du message, Bob en est le récepteur. Une troisième personne, Eve, cherche à espionner la ligne. L'information est codée dans la polarisation des photons envoyés. Alice peut choisir deux modes de polarisation pour émettre chaque photon :

- Mode 1 : lorsque l'axe de polarisation est selon l'axe X du laboratoire, elle code la valeur '0'. '1' est codé par une polarisation à  $90^\circ$
- Mode 2 : '0' est codé par un axe de polarisation à  $45^\circ$  de l'axe X du laboratoire, '1' par une polarisation à  $135^\circ$ .

Alice émet sa clef en choisissant aléatoirement le mode d'émission. Pour chaque photon émis, le mode et le résultat de la mesure sont notés par Alice. Bob, de son côté, possède un filtre polarisant pouvant être placé selon le mode 1 ou 2. A l'arrivée de chaque photon, il choisit arbitrairement la position du polariseur selon le mode 1 ou 2 et note le mode ainsi que le résultat de la mesure. Pour chaque photon émis deux cas de figure sont possibles : Alice et Bob ont choisi le même mode, le résultat est alors représentatif du bit émis. Le résultat peut directement être transmis en bit. Dans le cas où les deux polariseurs sont à  $45^\circ$  l'un de l'autre, la mesure est parfaitement aléatoire et ne comporte aucune

information. Une fois l'ensemble des photons émis, Alice communique à Bob le mode de polarisation employé pour chaque bit. Bob sait alors quels photons sont représentatifs ou non. L'intérêt de cette méthode de transfert apparaît au moment où Alice et Bob veulent tester la sécurité de la ligne. En effet, si Eve espionne la ligne, elle est obligée d'intercepter les photons et d'effectuer une mesure ce qui détruit leur état initial. Elle doit alors réémettre des photons vers Bob et cela de façon complètement aléatoire. L'astuce permettant de tester la sécurité de la ligne consiste à sacrifier un certain nombre de bit de la clef pour vérifier le résultat de la mesure. Si Alice et Bob ont un résultat différent alors qu'ils ont choisi le même mode, cela signifie que la ligne est écoutée (aux erreurs induites par la fibre près). Le Tableau 1 résume l'ensemble de la séquence. La probabilité de détecter un espion sur la ligne étant de la forme :  $p = 1 - (\frac{3}{4})^n$  avec  $n$  le nombre de bits, il convient d'envoyer une clef longue pour maximiser la sécurité de la ligne.

**Tableau 1 : mode opératoire du protocole BB84.**

Mode choisi par Alice	1	1	2	1	2	2	2	1	2
Mode choisi par Bob	2	1	2	2	1	2	2	2	1
Bits corrects		x	x			x	x		
Bits sacrifiés pour tester la ligne		x				x			

De nombreux groupes de recherche travaillent aujourd'hui à la mise au point d'un système commercial de cryptographie quantique utilisant la lumière comme vecteur de l'information, c'est le cas par exemple d' ID Quantique en Suisse ([www.idquantique.com](http://www.idquantique.com)) ou de Sequarenet en France ([www.sequarenet.fr](http://www.sequarenet.fr)). En effet, les photons sont les porteurs d'informations les plus rapides qu'il soit et ils n'interagissent pas entre eux. Le matériau idéal permettrait de fonctionner à la longueur d'onde télécom afin de pouvoir bénéficier des réseaux déjà existants. Le problème majeur à résoudre pour la mise au point de réseaux télécoms quantiques est celui des pertes de signal dans les fibres optiques. Ce problème est bien maîtrisé dans le cas des communications classiques où des répéteurs installés tout au long de la ligne permettent d'amplifier et de conserver le signal. Dans le cas d'un réseau quantique, un tel système n'est pas possible. En effet, ce qui fait la force de la cryptographie quantique – l'impossibilité d'écouter un message sans le détruire – découle du théorème de non clonage quantique<sup>7</sup> qui

stipule que l'on ne peut pas copier à l'identique un état quantique. Appliqué au problème de l'atténuation dans les fibres nous voyons donc que nous sommes limités à une transmission ne dépassant pas quelques centaines de kilomètres. Pour pallier à ce problème, Briegel et al.<sup>8</sup> ont proposé d'utiliser des 'répéteurs quantiques' permettant de propager une intrication de proche en proche en découpant la ligne en tronçons élémentaires.

S'il fallait transférer l'intrication de proche en proche en une seule fois, le transfert de l'information serait probabiliste et lent. C'est pour cela qu'il a été proposé d'ajouter des mémoires quantiques dans les répéteurs<sup>9</sup> pour permettre de stocker l'état du photon et ainsi n'avoir à recommencer le transfert d'intrication que sur le tronçon défaillant. Ceci permet un gain de temps conséquent sur la durée de transmission du message.

Pour réussir à stocker l'intrication dans un système matériel, il faut que que l'information portée par le photon soit totalement convertie en excitation atomique, ce qui nécessite un couplage fort entre la lumière et la matière. L'excitation résonante d'une transition atomique peut permettre ce genre de couplage entre le signal à stocker et la matière. Il est néanmoins difficile expérimentalement d'atteindre un tel régime pour un atome seul et l'utilisation d'une cavité de grande finesse devient de fait nécessaire. Le principe a été proposé par Cirac *et al.*<sup>10</sup>, la faisabilité expérimentale a ensuite été prouvée dans un atome de Rydberg en cavité<sup>11</sup>, dans un ion piégé<sup>12</sup> ou encore dans un atome neutre en cavité<sup>13</sup>. Ces systèmes, bien que très intéressants en théorie présentent un problème rédhibitoire au niveau pratique : il n'est pas possible de réémettre, à la demande, le photon stocké. L'utilisation de systèmes comportant un grand nombre d'atomes permet de conjuguer couplage fort et réémission du photon à la demande.

L'utilisation d'un système à trois niveaux<sup>14,15</sup>, dit système en  $\Lambda$ , permet d'atteindre de tels régimes. Dans ce type de système, trois niveaux d'énergie sont mis en jeu comme présenté en Figure 1. Deux niveaux fondamentaux,  $|a\rangle$  et  $|c\rangle$ , sont reliés à un état excité,  $|b\rangle$ , par les excitations laser  $\omega_1$  et  $\omega_2$  respectivement.

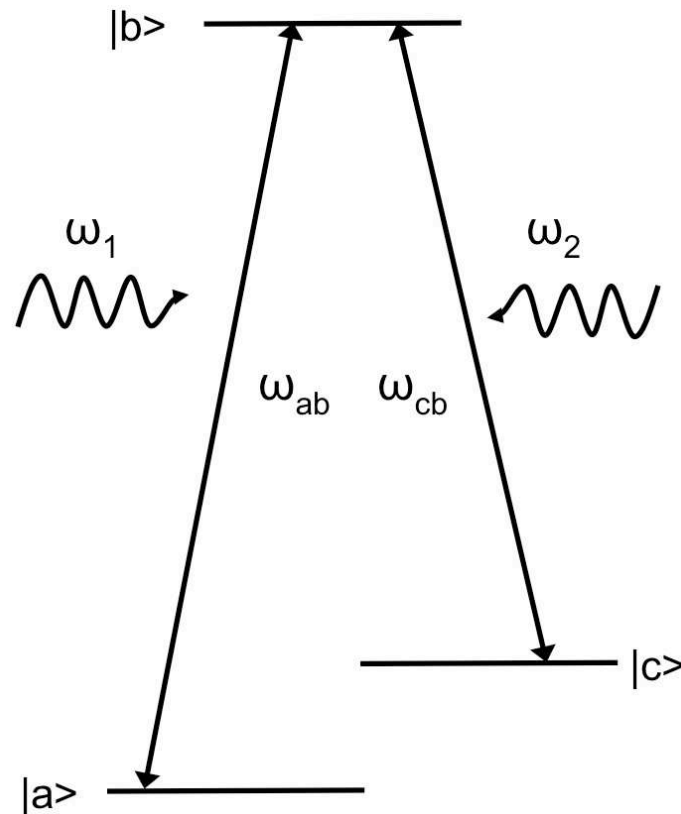


Figure 1 : schéma d'un système en  $\Lambda$ <sup>15</sup>. Le champ à enregistrer est stocké dans la transition  $\omega_{ab}$ . Le champ de contrôle est lui appliqué entre le niveaux  $|b\rangle$  et  $|c\rangle$ . L'application conjointe des deux excitations optiques permet de convertir l'excitation optique en excitation atomique.

Le signal à enregistrer est absorbé sur la transition  $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ , ce qui crée une cohérence optique entre les deux niveaux. Dans un laps de temps inférieur à la durée de vie de la cohérence  $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ , un champ de contrôle à la fréquence  $\omega_2$  est appliqué et va permettre de transférer la population de  $|b\rangle$  vers  $|c\rangle$  transformant la cohérence optique en cohérence Raman. La qualité de la mémoire réside dans l'efficacité du transfert Raman et dans la durée de vie de la superposition dans les niveaux fondamentaux. Le photon stocké est ensuite réémis en rappliquant le champ de contrôle ce qui permet de retrouver un signal avec un état quantique identique au signal de départ.

Les protocoles de stockage quantique basés sur les systèmes à trois niveaux peuvent se décomposer en deux grandes catégories<sup>14</sup> : ceux où le signal à enregistrer crée dans le système atomique une cohérence optique qui sera ensuite convertie en cohérence Raman et ceux pour lesquels l'excitation est directement convertie en cohérence Raman grâce à l'inhibition de la cohérence optique. Les protocoles basés sur la « lumière arrêtée »<sup>16</sup> liée à la transparence induite électromagnétiquement<sup>17</sup> (ou EIT pour Electromagnetically Induced

Transparency) appartiennent à cette dernière catégorie. Le CRIB (Controlled Reversible Inhomogeneous Broadening) qui est un protocole basé sur un écho de photon assisté par la construction d'un élargissement inhomogène optique<sup>18,19,20,21,22</sup> et l'AFC<sup>23</sup> (Atomic Frequency Comb – peigne de fréquence atomique), protocole qui sera présenté plus en détail par la suite, font eux partie de la première catégorie de mémoires. Enfin plus récemment un nouveau protocole, le ROSE (pour Revival Of Silenced Echo), basé sur l'écho de photons à deux impulsions a été proposé<sup>24</sup>. Ce protocole présente l'avantage de ne pas nécessiter d'étape de préparation pour stocker le photon.

Des premières réalisations de mémoire quantique ont déjà eu lieu par exemple dans un nuage de rubidium froid<sup>25</sup>, dans un guide d'onde Ti : Tm : LiNbO<sub>3</sub><sup>26</sup> et dans un cristal d'orthosilicate d'yttrium dopé au néodyme<sup>27</sup>.

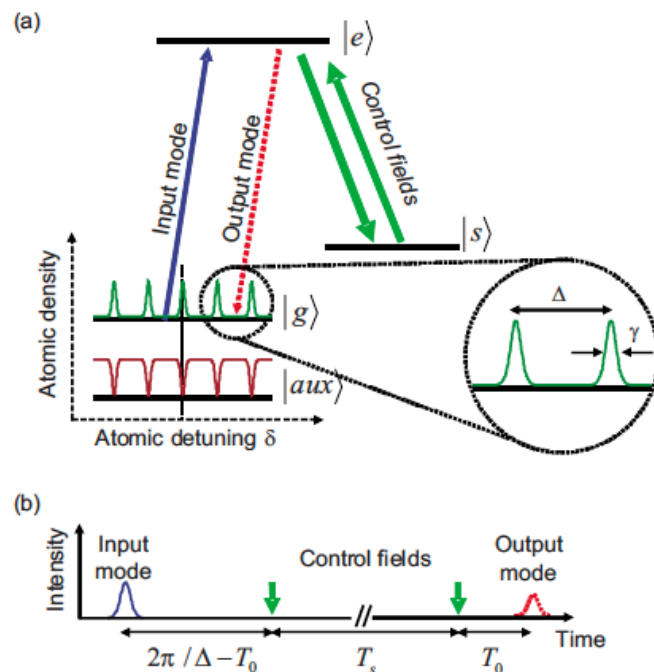
Comme nous pouvons le voir, les mémoires quantiques solides ont principalement été réalisées dans des matrices cristallines dopées par des ions de terre rare<sup>28</sup>. Ces matériaux sont très intéressants car les ions piégés dans la matrice présentent des propriétés proches des vapeurs atomiques (notamment des transitions optiques fines) tout en restant immobiles, ce qui n'est pas le cas dans les vapeurs atomiques, où il est très difficile de figer complètement le système. Elles ont de plus temps de cohérence optique de plusieurs millisecondes pour Eu : YSO par exemple<sup>29</sup> et jusqu'à 30 secondes pour les transitions hyperfines<sup>30</sup>. Enfin, le montage expérimental associé aux ions de terre rares est bien plus simple que dans le cas des vapeurs atomiques ou des nuages d'atomes froids, ce qui permet d'imaginer plus facilement leur utilisation pour des applications commerciales. En revanche les forces d'oscillateur sont plus faibles dans les terres rares or c'est un paramètre important pour l'efficacité de la mémoire, en effet, il est important que le matériau absorbe entièrement le photon pour avoir une efficacité optimale. Des expériences en cavité sont actuellement en cours de réalisation afin d'augmenter l'absorption<sup>31</sup>. Une autre approche, développée entre autre dans notre laboratoire, est la mise au point de matériaux optiquement épais conservant une faible largeur inhomogène<sup>15</sup>.

Parmi tous les protocoles de stockage, l'AFC semble actuellement être le plus prometteur. En effet, ce qui a rendu plausible l'idée de répéteurs quantiques « commerciaux » a été la démonstration par C. Simon *et al.*<sup>32</sup> de l'utilisation de mémoires quantiques optiques multi-modes (à savoir permettant de stocker plusieurs photons individuellement) pour diminuer de plusieurs ordres de grandeur la durée de la transmission du message. Auparavant il fallait compter

environ une heure pour créer une paire intriquée sur 1000km. Avec le multi-mode, les temps caractéristiques redeviennent compatibles avec les systèmes de télécommunications actuels<sup>9</sup>. L'EIT, le CRIB et l'AFC permettent tous les trois la mise au point de mémoires multi-modes, néanmoins l'AFC est le protocole qui permet d'avoir le meilleur rendement. En effet, le nombre de modes augmente comme la racine carrée du coefficient d'absorption pour l'EIT<sup>33</sup>, linéairement avec le coefficient d'absorption dans le cas du CRIB<sup>33</sup> alors que le matériau n'est pas intrinsèquement limité en nombre de modes pour l'AFC<sup>23</sup> tant qu'il est possible de façonner des pics dans la largeur inhomogène.

L'AFC se base sur un système en  $\Lambda$  pour stocker l'information. La première étape consiste à façonner spectralement la transition  $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$  (Figure 1) en une série de pics fins avec un espacement constant sur une fréquence aussi large que possible. Ce façonnage peut être obtenu par exemple en utilisant un niveau auxiliaire (un niveau hyperfin qui n'est pas utilisé dans le  $\Lambda$ ) pour vider la transition puis en ramenant sélectivement certains atomes dans le peigne de fréquence. Le contraste pics fins / grande largeur spectrale est potentiellement facilement accessible avec les ions de terres rares car la largeur inhomogène de la transition est très grande devant la largeur homogène (cf. chapitre 1 pour plus d'explications), sauf si les transitions hyperfines ou Zeeman interfèrent avec le peigne ainsi créé. Lorsqu'un photon est envoyé sur le cristal, la structure en peigne permet de le retarder. Si rien n'est fait, l'émission de l'écho est observée à un temps prédéfini par la structure à savoir  $T = 2\pi/\Delta$  avec  $\Delta$  l'écart entre les dents du peigne (Figure 2). L'efficacité théorique du processus peut atteindre 54% dans le sens direct, à savoir que le vecteur d'onde des photon stocké et émis ont le même sens (elle est uniquement limitée par la réabsorption) et jusqu'à 100% en contre propagatif<sup>23</sup> (les vecteurs d'onde du photon stocké et émis vont dans un sens opposé). Dans une telle configuration, l'AFC ne permet pas de réémettre le photon à la demande mais uniquement à un temps défini par la structure du peigne ce qui limite son intérêt pour les mémoires quantiques. Néanmoins, il est possible de transférer le photon dans un niveau de spin fondamental  $|s\rangle$  pour permettre un stockage de longue durée et une émission à la demande. L'avantage réside dans le fait que ce niveau peut être un niveau hyperfin qui sera bien isolé de l'environnement (et donc avec des temps de cohérences longs). Si l'on suppose que le signal à stocker est constitué d'une série de modes séparés dans le temps, contenant chacun au plus un photon, alors l'efficacité du stockage pour chaque mode est identique, étant donné que chaque

mode passe un temps équivalent dans la mémoire. La durée minimale,  $\tau$ , de chaque mode est uniquement limitée par la largeur inhomogène de la transition  $\tau \sim 1/(N_p\Delta)$  avec  $N_p$ , le nombre de pics dans le peigne. Le nombre de modes stockés,  $N$ , avec  $N = T/\tau$  est donc très proche de  $N_p$  ( $T=2\pi/\Delta$ ), ce qui signifie qu'ajouter un pic supplémentaire dans le peigne de fréquence permet de le stockage d'un mode de plus, ce qui permet, par exemple, de ne pas avoir à augmenter le coefficient d'absorption de l'échantillon (en augmentant la taille, la concentration, etc.) pour en améliorer les performances. Les terres rares, avec des largeurs inhomogènes pouvant atteindre plusieurs GHz et des largeurs inhomogènes de quelques centaines de Hertz<sup>34</sup> sont donc des candidats de choix. L'efficacité du stockage étant reliée à la finesse des pics (définie par  $F = \Delta/\gamma$ ), il faut une finesse  $F > 10$  pour avoir une efficacité supérieure à 90%<sup>23</sup>, nous avons comme condition sur l'espacement des pics  $\Delta \geq 10\gamma_h$  avec  $\gamma_h$  la largeur homogène d'une transition qui constitue la limite inférieure de la largeur de chaque pic.



**Figure 2 : principe de fonctionnement de l'AFC selon [23]. a) Un peigne de fréquence est façonné dans une transition optique élargie de façon inhomogène en utilisant un niveau auxiliaire comme réservoir. La largeur des pics est de  $\gamma$  et la séparation entre pics est de  $\Delta$ . La finesse du peigne est quant à elle définie par  $F=\Delta/\gamma$ . b) L'excitation initiale est complètement absorbée par le peigne qui doit la réémettre à un temps  $2\pi/\Delta$  en un écho de photon cohérent. L'utilisation d'un champ de contrôle entre  $|e\rangle$  et  $|s\rangle$  permet un stockage plus long et une émission à la demande après un temps de stockage  $T_s$ .**

La première démonstration du protocole avec des impulsions contenant moins d'un photon a eu lieu en 2008<sup>35</sup> avec un cristal de Nd:YVO<sub>4</sub>. Des

démonstrations ont ensuite été réalisées dans le Tm : YAG<sup>36</sup> puis dans Pr : YSO<sup>37</sup>. La première démonstration du caractère multi-mode a été faite dans un cristal de Nd : YSO<sup>38</sup> dans le lequel 64 modes ont été stockés avec des impulsions contenant moins d'un photon et avec un temps de stockage prédéfini d'environ une microseconde. D'autres travaux sur Tm : YAG ont ensuite permis de stocker jusqu'à 1060 modes<sup>39</sup> montrant le fort potentiel multi-mode du protocole. Enfin, un protocole de mémoire utilisant un champ optique quantique a été réalisé quasi simultanément dans l'équipe de Nicolas Gisin en Suisse avec un cristal de Nd : YSO<sup>27</sup> et dans l'équipe de Wolfgang Tittel en utilisant un guide d'onde en Ti : Tm : LiNbO<sub>3</sub><sup>26</sup>.

La mémoire réalisée avec le cristal de Nd : YSO présente le problème majeur de ne pas pouvoir réémettre le photon à la demande. En effet, il manque un troisième niveau (qui peut être un niveau hyperfin<sup>38</sup>) pour permettre de transférer le photon du peigne de fréquence vers un niveau de spin. Nous le voyons, le choix et la connaissance du matériau est crucial pour réussir à mettre un jour au point un répéteur quantique « commercial ». Largeur inhomogène, temps de relaxation, coefficient d'absorption, interaction ions matrice... sont autant de paramètres à maîtriser dans la quête des réseaux télécoms sécurisés.

Cette thèse, réalisée en partie dans le cadre du projet européen QuRep<sup>40</sup>, a pour but l'amélioration des connaissances sur les monocristaux dopés aux ions de terre rare. Deux grands axes ont émergés : dans un premier temps nous avons essayé de comprendre quels sont les facteurs de succès et limitatifs dans l'utilisation de Nd : YSO en tant qu'hôte pour les mémoires quantiques avec pour objectif le transfert de la cohérence électronique vers des niveaux hyperfins. Dans un second temps, nous avons étudié un cristal présentant une structure hyperfine directement accessible en optique, Er : YLF afin de vérifier sa potentielle utilisation pour les mémoires quantiques.

Avant de présenter les résultats obtenus sur Nd : YSO nous ferons un bref rappel sur les propriétés spectroscopiques des terres rares.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation de la résonance paramagnétique électronique (RPE) en ondes continues (CW) et en impulsions. Cette méthode présente de nombreuses similitudes avec les spectroscopies optiques mais présente l'avantage de pouvoir directement sonder les niveaux fondamentaux.



Le chapitre 3 présente les résultats obtenus sur l'étude du cristal de Nd :YSO et notamment le transfert de cohérence du niveau Zeeman fondamental vers un niveau hyperfin avec un temps de stockage de plus de 300 $\mu$ s, ce qui permet d'envisager une mémoire quantique dans Nd : YSO permettant de réémettre un photon à la demande et non plus à un temps déterminé par la structure du peigne.

Enfin dans le chapitre 4, nous présenterons les caractérisations menées sur le cristal de Er : YLF. Ce matériau présente en théorie l'intérêt d'être directement compatible avec les réseaux télécoms actuels du fait de l'ion erbium mais aussi de posséder une structure hyperfine directement accessible optiquement<sup>41</sup> ce qui pourrait en faire un candidat intéressant pour l'AFC.

- <sup>1</sup> Source: Wikipedia USA, article “electronic commerce”, 2011, <http://past.is/92g-v>
- <sup>2</sup> <http://pro.clubic.com/e-commerce/paiement-en-ligne/actualite-433380-paiement-mobile-triplement-2015.html>, 2011.
- <sup>3</sup> Conférence TED de Kevin Slavin, “How algorithms shape our world”, <http://past.is/91z=t>
- <sup>4</sup> Sing S., Histoire des codes secrets, le livre de poche.
- <sup>5</sup> Bennett, C. H. & Brassard, G. 1984, Quantum cryptography: public key distribution and coin tossing Int. Conf. Computers, Systems & Signal Processing, 10-12, 175-179
- <sup>6</sup> Ekert, A.K., 1991. Quantum Cryptography Based on Bell’s Theorem. *Physical Review Letters*, 67(6), p.661-663.
- <sup>7</sup> Wootters, W. and Zurek W. H., 1982, “A single quantum cannot be cloned”, *Nature*, 299, 802-803
- <sup>8</sup> Briegel, H. et al., 1998. Quantum Repeaters : The Role of Imperfect Local Operations in Quantum Communication. *Physical Review Letters*, p.26-29.
- <sup>9</sup> Duan, L-M., Lukin, M. Cirac, J.I. Zoller, P. 2001, Long-distance quantum communication with atomic ensembles and linear optics, *Nature*, 414, 413-418.
- <sup>10</sup> Cirac, J. et al., 1997. Quantum State Transfer and Entanglement Distribution among Distant Nodes in a Quantum Network. *Physical Review Letters*, 78(16), p.3221-3224.
- <sup>11</sup> Maître, X. et al., 1997. Quantum Memory with a Single Photon in a Cavity. *Physical Review Letters*, 79(4), p.769-772.
- <sup>12</sup> Moehring, D. et al., 2004. Experimental Bell Inequality Violation with an Atom and a Photon. *Physical Review Letters*, 93(9), p.2-5.
- <sup>13</sup> Kuhn, A., Hennrich, M. & Rempe, G., 2002. Deterministic Single-Photon Source for Distributed Quantum Networking. *Physical Review Letters*, 89(6), p.4-7.
- <sup>14</sup> Louchet, A., 2008. *Manipulation optique d’une cohérence de spin nucléaire dans l’ion thulium en matrice cristalline*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud-XI.
- <sup>15</sup> Beaudoux, F., 2010. *Mémoires quantiques dans des matériaux dopés Terres Rares*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- <sup>16</sup> Phillips, D. et al., 2001. Storage of Light in Atomic Vapor. *Physical Review Letters*, 86(5), p.783-786.
- <sup>17</sup> Harris, S.E., 1997, Electromagnetically induced transparency, *Physics Today*, 50(7), 36.
- <sup>18</sup> Moiseev, S. & Kröll, S., 2001. Complete Reconstruction of the Quantum State of a Single-Photon Wave Packet Absorbed by a Doppler-Broadened Transition. *Physical Review Letters*, 87(17), p.17-20.
- <sup>19</sup> Kraus, B. et al., 2006. Quantum memory for nonstationary light fields based on controlled reversible inhomogeneous broadening. *Phys. Rev. A*, 73(020302), p.1-4.
- <sup>20</sup> Sangouard, N. et al., 2007. Analysis of a quantum memory for photons based on controlled reversible inhomogeneous broadening. *Physical Review A*, 75(3), p.1-8.

- <sup>21</sup> Alexander, a L. et al., 2006. Photon Echoes Produced by Switching Electric Fields. *Physical Review Letters*, 96(4), p.1-4.
- <sup>22</sup> Hétet, G. et al., 2008. Electro-Optic Quantum Memory for Light Using Two-Level Atoms. *Physical Review Letters*, 100(2), p.1-4.
- <sup>23</sup> Afzelius, M. et al., 2009. Multimode quantum memory based on atomic frequency combs. *Physical Review A*, 79(5), p.1-9.
- <sup>24</sup> Damon, V. et al., 2011. Revival of Silenced Echo and Quantum Memory for Light. *New Journal of Physics*, 13, 093031.
- <sup>25</sup> Chanelière, T. et al., 2005. Storage and retrieval of single photons transmitted between remote quantum memories. *Nature*, 438(7069), p.833-6.
- <sup>26</sup> Saglamyurek, E. et al., 2011. Broadband waveguide quantum memory for entangled photons. *Nature*, 469(7331), p.512-5.
- <sup>27</sup> Clausen, C. et al., 2011. Quantum storage of photonic entanglement in a crystal. *Nature*, 469, p.508-511.
- <sup>28</sup> Tittel, W. et al., 2009. Photon-echo quantum memory in solid state systems. *Laser & Photonics Reviews*, 4(2), p.244-267.
- <sup>29</sup> Sun, Y., in *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, edited by Liu, G. and Jacquier, B., Springer, Tsinghua University Press.
- <sup>30</sup> Fraval, E., Sellars, M. & Longdell, J., 2005. Dynamic Decoherence Control of a Solid-State Nuclear-Quadrupole Qubit. *Physical Review Letters*, 95(3), p.8-11.
- <sup>31</sup> Sabooni, M. Thureson, A. Kometa, S., Ying Y. Karlsson, J. Wiman, A. Rippe, L. and .Kröll, S., 2011, Quantum State Storage in a slow light cavity, communication orale, QIP-REIDS.
- <sup>32</sup> Simon, C. et al., 2007. Quantum Repeaters with Photon Pair Sources and Multimode Memories. *Physical Review Letters*, 98(19), p.1-4.
- <sup>33</sup> Lvovsky, A.I., Sanders, B.C. & Tittel, W., 2009. Optical quantum memory. *Nature Photonics*, 3(12), p.706-714.
- <sup>34</sup> Macfarlane, R., 2002. High-resolution laser spectroscopy of rare-earth doped insulators: a personal perspective. *Journal of Luminescence*, 100(1-4), p.1-20.
- <sup>35</sup> Riedmatten, H. de et al., 2008. A solid-state light-matter interface at the single-photon level. *Nature*, 456(7223), p.773-7.
- <sup>36</sup> Bonarota, M. et al., 2010. Efficiency optimization for atomic frequency comb storage. *Physical Review A*, 81(3), p.1-10.
- <sup>37</sup> Afzelius, M. et al., 2010. Demonstration of Atomic Frequency Comb Memory for Light with Spin-Wave Storage. *Physical Review Letters*, 104(4), p.1-4.
- <sup>38</sup> Usmani, I. et al., 2010. Mapping multiple photonic qubits into and out of one solid-state atomic ensemble. *Nature Communications*, 1(1), p.1-7.
- <sup>39</sup> Bonarota, M., Gouët, J.-L. Le & Chanelière, T., 2011. Highly multimode storage in a crystal. *New Journal of Physics*, 13(1), p.013013.

<sup>40</sup><http://quantumrepeaters.eu/>

<sup>41</sup> Chukalina, E.P. & Popova, M.N., 1999. Hyperfine structure of infrared transitions in LiYF 4 :Er. *Physics Letters A*, 262(November), p.191-194.



# Chapitre 1 : Les terres rares

---



Les terres rares forment une famille de métaux qui regroupe les éléments allant du lanthane au lutécium, auxquels on associe l'yttrium et le scandium. Le nom de cette famille provient du fait qu'à l'origine (fin du 18<sup>ème</sup> siècle) il n'était possible de les trouver qu'à Ytterby (Suède). Mis à part le prométhium (sous produit de la décomposition de l'uranium), les terres rares présentent une abondance normale (le cérium est par exemple aussi abondant que le cuivre<sup>1</sup>, les autres ont une abondance proche de celle du mercure ou de l'arsenic<sup>2</sup>). Elles ont par contre deux spécificités : la première est qu'on les trouve rarement sous forme de gisements abondants mais plutôt dispersés dans de vastes filons et le second inconvénient réside dans le fait qu'il est très difficile de les séparer car elles ont des propriétés chimiques très proches.

Malgré leur ancienneté, les terres rares ont longtemps été considérées comme « une curiosité scientifique de par le cas spécial qu'elles représentent dans le tableau de Mendeleïev »<sup>3</sup>. La spécificité des terres rares réside dans le fait qu'elles ont des transitions optiques très fines qui n'ont pu être étudiées qu'à partir de 1962 et la découverte du laser car la résolution spectrale des spectromètres était trop faible auparavant. Les premières études nécessitaient par exemple un réseau de diffraction de 5m de long<sup>4</sup> pour pouvoir résoudre la structure de l'holmium dans un cristal de chlorure de lanthane. L'amélioration des techniques de spectroscopie, en partie grâce à l'utilisation de terres rares comme sources spectrales a permis de découvrir tout leur potentiel. Les terres rares sont aujourd'hui utilisées pour une très vaste gamme d'applications. Citons par exemple des lasers pour la soudure, la défense (Nd : YAG principalement, un laser solide de 15kW est en développement chez Northrop Grumman<sup>5</sup>) ou la médecine (traitement de la cataracte). Elles sont aussi utilisées comme matériaux scintillateurs dans l'imagerie médicale (Ce : LYSO<sup>6</sup>). Les terres rares sont aussi prédominantes dans le domaine de l'éclairage et de l'affichage. En effet, les luminophores des écrans LCD et des tubes à « néon » sont le  $\text{Eu}^{2+} : \text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$  (bleu)<sup>7</sup>,  $\text{Ce}_x : \text{Tb}_y : \text{La}_{1-x-y}(\text{PO}_4)_3$  (vert)<sup>8</sup>,  $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$  (rouge)<sup>9</sup>. Dans les domaines de l'information, c'est la mise au point de fibres amplificatrices dopées avec des ions erbium (EDFA pour Erbium Doped Fiber Amplifiers<sup>10</sup>) qui a réellement lancé les télécommunications à longue distance et à haut débit. Les terres rares sont aussi utilisées pour le stockage d'information classique dans le domaine temporel<sup>11</sup>, l'analyse spectrale en temps réel de signaux radiofréquence large bande<sup>12,13</sup>. Nous avons pu voir au chapitre précédent que les terres rares sont aussi des matériaux



de choix pour les protocoles de mémoires quantiques<sup>14,15</sup>. Des matériaux dopés aux ions de terres rares ont de plus été proposés comme support pour le calcul quantique<sup>16,17,18</sup>. Elles servent en outre à simuler le comportement des actinides dans les verres pour le stockage et le confinement des déchets radioactifs<sup>19,20</sup>. Les terres rares présentent aussi des propriétés magnétiques qui font que certaines d'entre elles sont utilisées dans la fabrication d'aimants pour les éoliennes et les moteurs électriques (c'est le cas du néodyme et du samarium). Une éolienne contient par exemple 600kg de néodyme en moyenne. Du fait de leur utilisation dans des domaines aussi important que l'éclairage, l'affichage ou les télécommunications, la demande en terres rares a explosé ces dernières années (la production a été multipliée par un facteur de 100 environ entre les années 50 et 2000<sup>1</sup>) ce qui pose un réel problème quant à leur disponibilité. En effet, bien qu'abondantes, la majeure partie (97%<sup>21</sup>) de la production des terres rares vient de Chine, or, du fait d'une demande intérieure en forte explosion (la Chine a fortement misé sur les *greentech* (éoliennes, voitures électriques, etc.) pour soutenir son développement économique) les exportations sont de plus en plus limitées, ce qui peut poser un problème quant à la possible commercialisation de mémoires quantiques à base de cristaux dopés aux ions de terres rares. Heureusement, une étude publiée récemment<sup>22</sup> a montré que certains fonds sous marins en sont très riches. Dans certaines zones, il suffirait d'exploiter une surface d'un kilomètre carré pour couvrir un cinquième de la demande annuelle actuelle.

## 1.1 Propriétés remarquables des terres rares

Les terres rares ont une configuration électronique de la forme  $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ , avec  $1 \leq n \leq 13$  (dans certains cas, il est possible d'avoir  $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^1$  avec  $1 \leq n \leq 14$ ). En règle générale, elles perdent trois électrons pour donner des ions triplement ionisés (sauf exception, comme l'euporium qui existe sous la forme  $\text{Eu}^{2+}$ ) et se vident donc des électrons des couches  $5d$  et  $6s$  faisant des électrons  $4f$ , les électrons les plus externes. Etant donné la faible extension spatiale des orbitales  $4f$  (Figure 1), les terres rares vont donc avoir des propriétés très proches en terme de liaison chimique et de réactivité, ce qui explique pourquoi il est si difficile de les séparer.

Du fait de l'écrantage produit par les électrons des couches 5s et 5p, les orbitales 4f des ions de terre rare présentent une finesse spectrale remarquable, ce qui en fait des candidats de choix pour l'information quantique.

Si les terres rares étaient réellement isolées de leur environnement, il ne serait pas possible d'observer de transitions optiques car les transitions dipolaires électriques sont interdites par la règle de Laporte dans le cas d'un ion isolé. Heureusement, l'interaction avec l'environnement permet de lever cet obstacle.

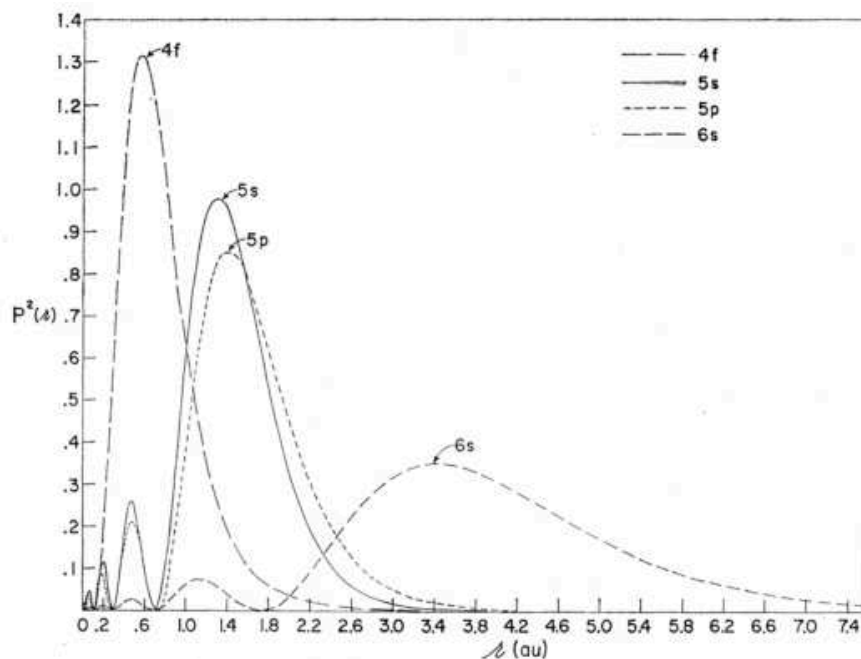


Figure 1 : Répartition (calculée) de la densité électronique des orbitales 4f, 5s, 5p, 6s de l'ion  $Gd^{3+}$  en fonction de la distance au noyau<sup>23</sup>. Les orbitales 4f sont écrantées par les orbitales 5s et 5p.

## 1.2 Niveaux d'énergie des ions de terres rares<sup>3,24,25,26,27,28,29</sup>

*Cette partie n'est qu'un résumé des références citées dans le titre. Pour plus d'informations sur les niveaux d'énergie des ions de terres rares, nous vous conseillons de vous référer à ces publications.*

L'hamiltonien d'un ion de terre rare inséré dans une matrice cristalline est la somme de 6 contributions et s'écrit de la façon suivante :

$$\text{Équation 1 : } H = [H_{IL} + H_{CC}] + [H_{Ze} + H_{hf} + H_Q + H_{Zn}]$$

avec  $H_{IL}$ , l'hamiltonien de l'ion libre qui est la somme (en plus de l'interaction électron-noyau et du moment cinétique) de l'interaction électrons – électrons  $H_{el}$  et du couplage spin orbite  $H_{SO}$  définis tels que :

$$\text{Équation 2 : } H_{el} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

avec,  $e$ , la charge de l'électron et  $r_{ij}$  la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ .

$$\text{Équation 3 : } H_{SO} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 e^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i}$$

avec  $r_i$  la distance électron noyau.

$H_{cc}$  est l'hamiltonien de champ cristallin,  $H_{Ze}$  est l'hamiltonien Zeeman électronique,  $H_{hf}$  quantifie l'interaction hyperfine,  $H_Q$ , l'interaction quadrupolaire et  $H_{Zn}$  est l'hamiltonien Zeeman nucléaire (présentés par la suite).

Il est courant de séparer l'hamiltonien en deux types de contributions selon leur importance sur la structure des niveaux d'énergie.

### 1.2.1 Contributions principales

Les deux premiers termes représentent respectivement l'hamiltonien de l'ion libre et du champ cristallin. Ces termes sont prédominants par rapport aux quatre autres qui sont, eux, traités comme des perturbations. Les autres termes représentent dans l'ordre : l'interaction Zeeman électronique, l'interaction hyperfine, l'interaction quadrupolaire et l'interaction Zeeman nucléaire. La Figure 2 présente l'effet de chaque interaction sur la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie. L'interaction électrons-électrons ( $V_{el}$ ) et le couplage spin-orbite ( $H_{SO}$ ) sont contenus dans l'hamiltonien de l'ion libre. Le potentiel électrostatique,  $V_{el}$ , permet de lever la dégénérescence des niveaux  $4f$  en niveaux  $2^{S+1}L$ . A ceci s'ajoute l'interaction spin-orbite qui lève encore la dégénérescence des niveaux  $2^{S+1}L$  à travers un terme  $J = L+S$ , le moment cinétique total, donnant lieu à des multiplets  $2^{S+1}L_J$ .  $J$  étant conservé par le couplage spin-orbite, chaque multiplet est dégénéré  $2J+1$  fois. L'interaction avec le champ cristallin va, elle aussi, lever cette dégénérescence pour donner lieu au maximum à  $J+1/2$  doublets dégénérés dans le cas des ions à nombre impair d'électrons  $f$  et à  $2J + 1$  niveaux

dans le cas des ions à nombre pair d'électrons (le nombre dépend de la symétrie, cf. Tableau 1). Les états propres de l'hamiltonien se développent alors sur la base  $|LSJM_J\rangle$  des états propres de  $J^2$  et  $J_z$  ( $L$  et  $S$  ne sont pas de bons nombres quantiques en général). Les multiplets sont séparés en sous-niveaux Stark, qui correspondent à des combinaisons linéaires des différentes valeurs propres permises  $M_J$ . Du fait de l'écrantage des électrons  $4f$  par ceux des couches  $5s$  et  $5p$  le couplage avec le champ cristallin reste faible devant le couplage spin-orbite (quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  vs quelques milliers), ce qui signifie que  $J$  reste en général un bon nombre quantique pour les niveaux de champ cristallin.

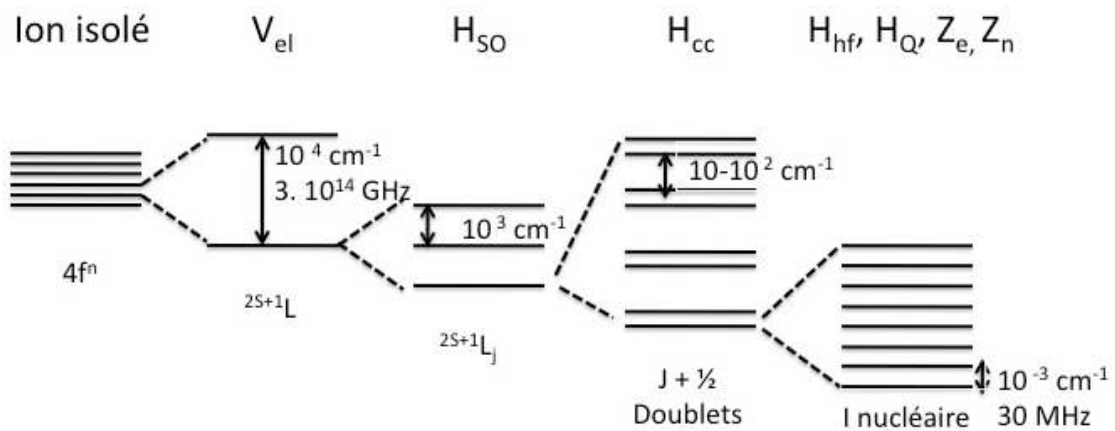


Figure 2 : contributions des différentes interactions à la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie pour un ion à nombre impair d'électrons  $f$ .

Le nombre de niveaux Stark dus à l'interaction avec le champ cristallin dépend aussi de la symétrie ponctuelle du site. Le Tableau 1 présente le nombre de niveaux Stark en fonction de  $J$  et de la symétrie ponctuelle.

Tableau 1 : nombre de niveaux Stark pour un  $J$  et une symétrie ponctuelle donnés.

Symétrie	J entier						J demi-entier								
	0	1	2	3	4	5	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	
Triclinique	1	3	5	7	9	11	1	2	3	4	5	6	7	8	
Monoclinique	1	3	5	7	9	11	1	2	3	4	5	6	7	8	
Rhomboédrique	1	3	5	7	9	11	1	2	3	4	5	6	7	8	
Trigonale	1	2	3	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	
Hexagonale	1	2	3	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	
Tetragonale	1	2	4	5	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	
Cubique	1	1	2	3	4	4	1	1	2	3	3	4	5	5	

En fonction de la parité du nombre d'électrons présents dans la couche  $4f$ , la levée de dégénérescence des niveaux par le champ cristallin n'est pas identique. Ceci est dû au fait que, selon la parité, le comportement des fonctions d'onde électronique par rapport à l'opération renversement du temps sera opposé. Dans le cas des ions à nombre impair d'électrons, les valeurs propres de l'hamiltonien sont au moins deux fois dégénérées. Tant que l'hamiltonien qui décrit le système commute avec l'opérateur renversement du temps, la levée de dégénérescence n'est pas complète, ce qui est le cas pour le potentiel électrostatique, le couplage spin-orbite et le champ cristallin. Cette thèse portant uniquement sur les ions Kramers nous aurons toujours à faire à des doublets en absence d'interactions magnétiques permettant de lever la dégénérescence.

### 1.2.2 Contributions traitées en perturbations

Les interactions avec le champ magnétique sont traitées en perturbation étant donné leur faible intensité par rapport aux premiers termes de l'hamiltonien ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  contre plus d'une centaine de  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces interactions regroupent les interactions Zeeman électroniques et nucléaires (qui sont plus particulièrement respectivement sondées en RPE et RMN), l'interaction hyperfine et l'interaction quadrupolaire.

L'interaction Zeeman électronique va avoir pour effet de séparer les niveaux d'énergie sous l'effet d'un champ magnétique externe  $B$ .

$$\text{Équation 4 : } \hat{H}_{Ze} = g_J \mu_B \hat{B} \cdot \hat{J}$$

avec  $g_J$  le facteur de Landé de l'électron, qui va nous renseigner sur la force du couplage entre l'électron et son environnement et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr. Le facteur de Landé, dans le cas d'un couplage spin-orbite, prend la forme suivante :

$$\text{Équation 5 : } g_J = \frac{3}{2} - \frac{L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)}$$

L'interaction Zeeman nucléaire, quant à elle, s'écrit sous la forme :

$$\text{Équation 6 : } \hat{H}_{Zn} = -\hbar\gamma_n \hat{B} \cdot \hat{I} = -\mu_N \hat{B} \cdot \hat{I}$$

avec  $\gamma_n$  le facteur gyromagnétique du noyau et  $I$  le spin nucléaire.

Ce sont les facteurs  $g$  et  $\gamma_n$  qui sont étudiés respectivement en RPE et en RMN pour sonder l'interaction entre l'électron/noyau avec son environnement. Le facteur  $g$ , qui est différent de  $g_J$  et l'interaction Zeeman électronique seront présentés plus en détail dans le chapitre 2 consacré à la RPE.

L'interaction hyperfine est due au couplage entre les électrons et le spin nucléaire. Elle s'écrit sous la forme :

$$\text{Équation 7 : } \hat{H}_{hf} = -A_J \hat{I} \cdot \hat{J}$$

avec  $A_J$  le facteur d'interaction hyperfine.

Enfin l'interaction quadrupolaire électrique, qui n'existe que dans le cas d'ions ayant un spin nucléaire supérieur ou égal à 1, s'écrit :

$$\text{Équation 8 : } \hat{H}_Q = \tilde{P} \left[ I_{z'}^2 - \frac{I(I+1)}{3} + \frac{\eta}{3} (I_{x'}^2 - I_{y'}^2) \right]$$

avec  $P$  la constante de couplage quadrupolaire,  $\eta$  le paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique et  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  les axes principaux du tenseur du gradient de champ électrique. Ce terme contient des contributions dues au réseau, aux électrons  $4f$  et aux électrons des autres couches dont la distribution de charge est modifiée par le champ électrique du réseau.

La Figure 1 présente l'éclatement des niveaux d'énergie pour les ions de terre rare dans un cristal de  $\text{LaCl}_3$ .

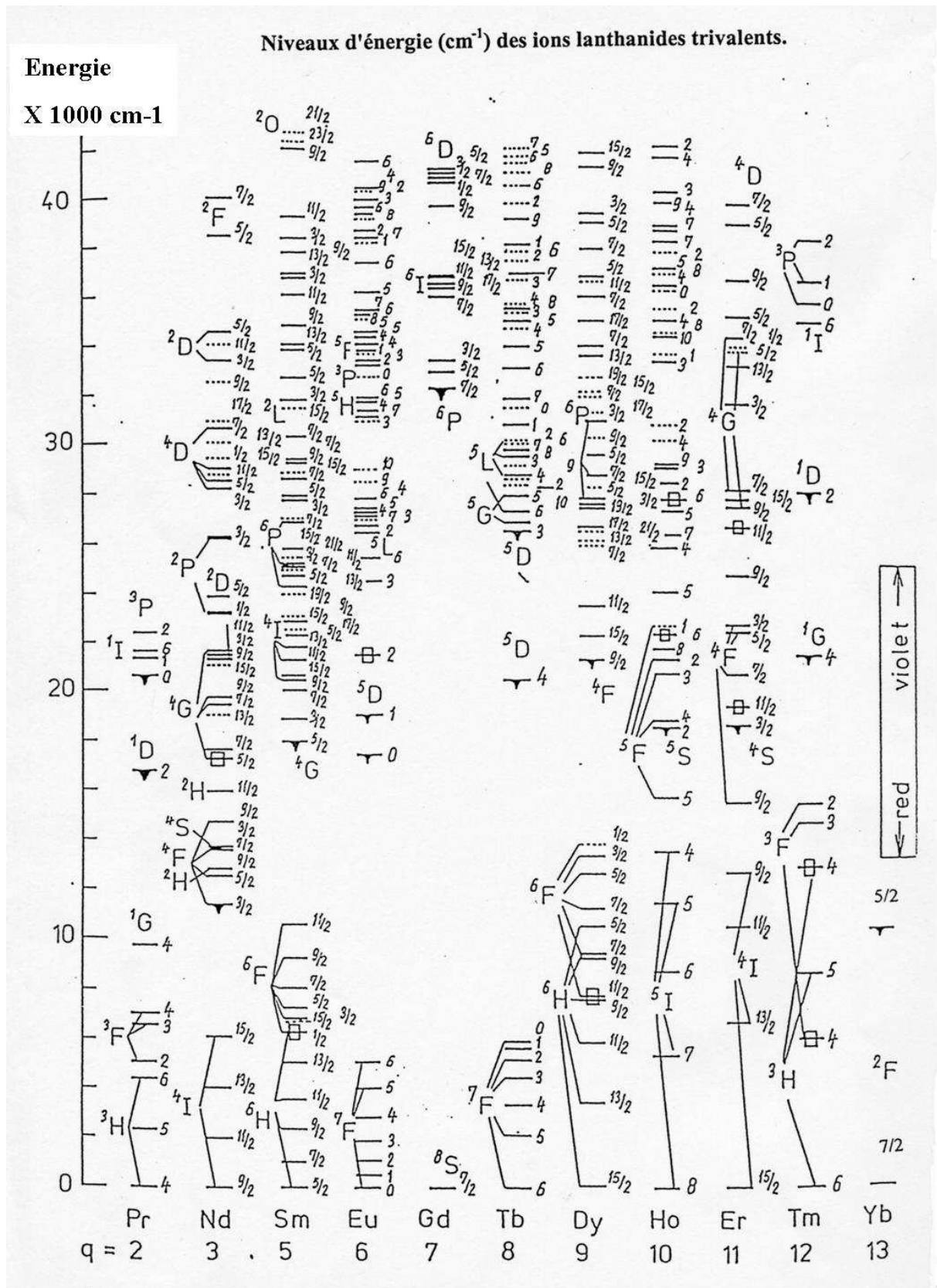


Figure 3 : diagramme de niveaux d'énergie des terres rares dans LaCl<sub>3</sub> d'après [30].  
Les triangles indiquent les transitions fluorescentes.

### 1.3 Contributions à la largeur de raie

Bien que la largeur spectrale des raies des ions de terres rares soit très faible, elle reste loin d'un pic de Dirac parfait. Les sources de cet élargissement sont classées en deux catégories : l'élargissement *inhomogène*, statique, qui reflète l'inhomogénéité de l'environnement de chacun des dopants – c'est la largeur de raie de l'ensemble des ions du cristal - et l'élargissement *homogène*, dynamique, qui reflète l'interaction de l'ion avec les différents constituants de l'environnement. Il correspond à la largeur de raie d'un seul ion. Lorsque l'on utilise des techniques de spectroscopies à faible résolution (balayage en fréquence), seule la largeur inhomogène est mesurée (dans le cas où la largeur homogène est plus faible que la largeur inhomogène). L'accès à la largeur homogène se fait par des séquences d'impulsions plus élaborées comme par exemple la spectroscopie par creusement de trou spectral (spectral hole burning) ou l'écho de photon à deux impulsions.

#### 1.3.1 Elargissement inhomogène

Du fait de défauts dans la matrice cristalline, la raie observée par les spectroscopies classiques est bien plus étalée que ne l'est celle d'un ion unique. Cet élargissement est statique et est dû à la différence d'environnement perçu par chaque ion. La première source de défauts provient de la méthode d'élaboration du cristal. En effet, le tirage du cristal se fait toujours hors équilibre (pour pouvoir le tirer dans des délais raisonnables) ce qui induit une légère tolérance sur la position de chaque constituant de la matrice et donc une modification de l'intensité des interactions dopant-matrice. Les interactions avec les dislocations du cristal ou des impuretés (pouvant provenir des produits de départ, du montage, etc.) vont aussi modifier la fréquence de résonance de la transition. Enfin, comme les ions de terres rares agissent comme dopant dans la matrice, ils peuvent induire des modifications structurelles du fait de leur différence de taille avec les constituants de la matrice (il y a plus de 0.3 Å d'écart entre le plus volumineux des lanthanides et le plus petit pour une coordinance 6<sup>31</sup>). Ces changements ont lieu lors de substitutions ou encore en modifiant directement le réseau cristallin lorsque les terres rares sont en insertion avec des environnements immédiats différents comme c'est le cas par exemple dans le



niobate de lithium. Ces différences structurales vont non seulement élargir la transition mais aussi en diminuer son coefficient d'absorption, ce qui est dommageable pour les propriétés de stockage (Figure 5).

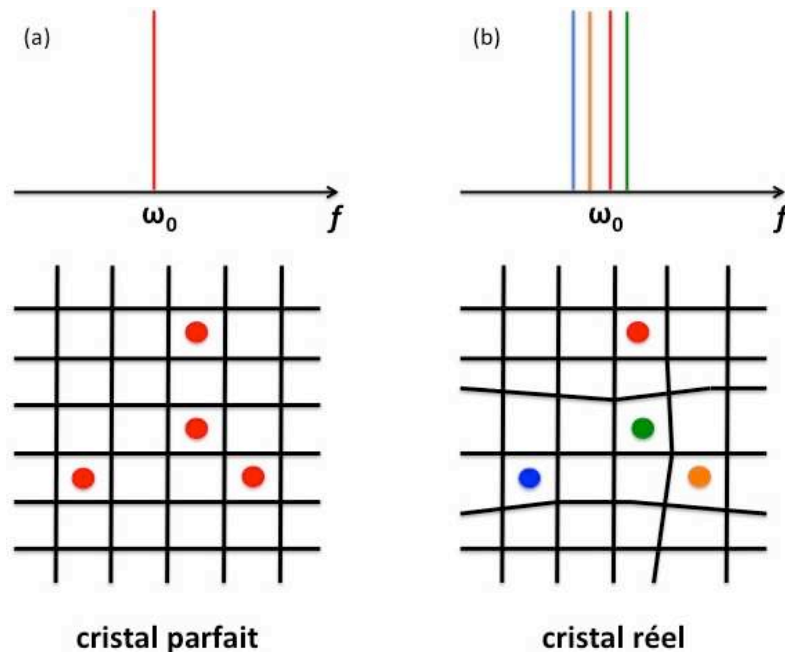


Figure 4 : effet de l'imperfection de la maille cristalline sur la largeur de raie.

L'élargissement inhomogène pourrait être a priori un désavantage pour l'utilisation des ions de terres rares en matrice cristalline à des fins de stockage quantique. Néanmoins il s'avère qu'il est en fait un point fort car il permet la mise au point de mémoires multimodes larges bandes<sup>32</sup> qui sont la première étape vers une application « commerciale » des répéteurs quantiques.

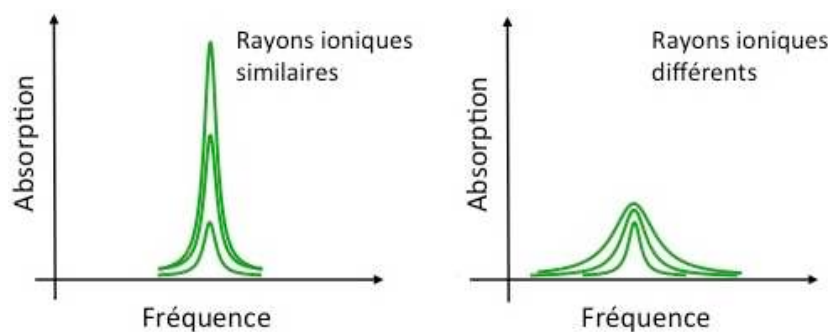


Figure 5 : effet de la différence de rayon ionique entre dopant et hôte sur l'absorption de la transition.

### 1.3.2 Elargissement homogène

La largeur homogène est la largeur de raie d'un seul ion. L'élargissement homogène est dynamique et est dû à tous les couplages de l'ion avec les différents éléments de la matrice, les autres dopants, etc. La largeur homogène est un paramètre important car elle nous permet d'avoir accès à la durée de vie de la cohérence de la transition,  $T_2$ , par la relation suivante :

$$\text{Équation 9 : } \Gamma_h = \frac{1}{\pi T_2}$$

La somme des contributions à l'élargissement homogène s'écrit de la façon suivante :

$$\text{Équation 10 : } \Gamma_h = \Gamma_{pop} + \Gamma_{ion-ion} + \Gamma_{ion-matrice} + \Gamma_{phonon}$$

avec :

$\Gamma_{pop}$ , la largeur naturelle de la transition. Elle est reliée au temps de vie du niveau excité par

$$\text{Équation 11 : } \Gamma_{pop} = \frac{1}{2\pi T_1}$$

Il existe une relation entre  $T_2$  et  $T_1$  qui vient si l'on prend en considération un ion isolé dans le vide. En effet dans ce cas, seule cette contribution détermine la largeur homogène. La borne supérieure est alors :

$$\text{Équation 12 : } \Gamma_0 = \frac{1}{2\pi T_1} \Leftrightarrow T_2 = 2T_1$$

$\Gamma_{ion-ion}$  est la contribution des interactions entre ions. Cette contribution est particulièrement importante pour les ions Kramers car les basculements de spin changent le champ magnétique local et induisent des changements dans la fréquence de résonance de chaque ion. Deux types de processus sont possibles. Dans le premier, le basculement est assisté par des phonons. C'est ce que l'on appelle le *processus direct*, dans lequel un retournement de spin s'accompagne de

l'émission ou l'absorption d'un ou plusieurs phonons. Le second type de basculement est qualifié de *flip-flop*. Deux basculements de spins inverses et simultanés interviennent dans deux ions différents. Ce processus est particulièrement efficace car il a lieu à énergie constante. Dans le cas des ions Kramers, ces deux processus peuvent se produire au sein d'un même doublet par basculement entre états dégénérés. Etant donné que l'interaction entre les spins électroniques des ions est plus importante que celle du spin nucléaire ( $g_e \approx 1800 g_n$ ) l'interaction terre rare - terre rare est très importante dès lors que l'espèce est paramagnétique. L'application d'un champ magnétique permet de lever la dégénérescence par effet Zeeman et donc de diminuer l'effet du flip-flop. Une autre possibilité pour diminuer ce couplage est bien évidemment de diminuer le taux de dopage ce qui augmente la distance moyenne ion-ion. Ce terme regroupe aussi les interactions de type transfert d'énergie, comme par exemple le flip-flop entre niveaux optiques.

$\Gamma_{ion-matrice}$  représente les interactions entre les spins de la matrice (nucléaires ou électroniques) et le spin électronique de la terre rare. Il faudrait idéalement sélectionner une matrice présentant la plus faible concentration en moments magnétiques possible afin de minimiser les interactions et ainsi maximiser les temps de cohérence. Néanmoins, des travaux récents menés au laboratoire<sup>24</sup> sur un monocristal de  $\text{La}_2(\text{WO}_3)_4$  ont montré qu'il est possible d'obtenir des temps de cohérences très corrects malgré une forte concentration en moments magnétiques et un dopage important en terre rare, ce qui a motivé nos travaux sur Er :YLF.

**Tableau 2 : spins nucléaires, moments magnétiques et abondances de quelques éléments chimiques des matrices utilisées dans les protocoles de stockage quantique<sup>33</sup>.**

Elément	<sup>18</sup> F	<sup>6</sup> Li	<sup>7</sup> Li	<sup>89</sup> Y	<sup>29</sup> Si	<sup>16</sup> O	<sup>17</sup> O	<sup>183</sup> W	<sup>139</sup> La
I	½	1	3/2	½	½	0	5/2	½	7/2
$\mu_N$	2.63	0.82	3.26	-0.137	-0.55	0	-1.89	0.12	2.78
Abondance (%)	100	7.5	92.5	100	4.68	99.757	0.038	14.31	99.9

Pour finir,  $\Gamma_{phonons}$  est l'élargissement dû au couplage avec les phonons du réseau. Deux mécanismes sont possibles pour ce couplage : un processus direct appelé processus d'Orbach et un processus indirect ou processus Raman.

Le processus d'Orbach fait intervenir le sous niveau de champ cristallin le plus proche par l'absorption d'un phonon de vecteur d'onde  $|k\rangle$  suivi de

l'émission d'un phonon de vecteur d'onde  $|k'\rangle$  (Figure 6). La contribution à l'élargissement homogène est proportionnelle à  $\exp(-E_{cc}/kT)$ , avec  $T$  la température et  $E_{cc}$  (ou  $\Delta$ ) l'écart en énergie entre les deux sous niveaux de champ cristallin. Le processus Raman met lui en jeu le couplage non résonnant avec un niveau de champ cristallin virtuel (Figure 6). Pour les ions Kramers, la relaxation Raman est proportionnelle à  $(T/T_D)^9$  (et  $(T/T_D)^7$  pour les ions non Kramers) avec  $T_D$ , la température de Debye. Ces deux processus sont en partie responsables du fait qu'il faut travailler à très basse température (idéalement en dessous de 3K) avec les ions de terre rare pour les protocoles de stockage quantique. Une étude détaillée du poids de chaque processus dans le cas de l'ion néodyme dans une matrice d'orthosilicate d'yttrium est présentée en chapitre 3.

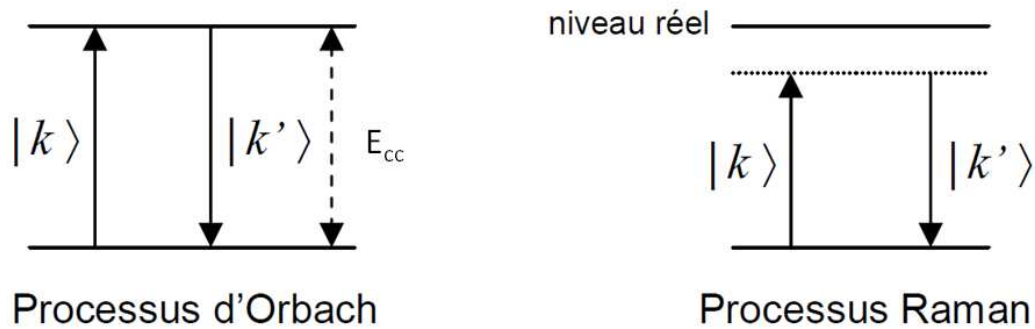


Figure 6 : description des processus d'Orbach et Raman.  $E_{cc}$  est l'énergie du niveau de champ cristallin supérieur,  $|k\rangle$  et  $|k'\rangle$  sont respectivement les vecteurs d'onde des phonons incidents et diffusés.

- <sup>1</sup> Article “rare earth element” de Wikipedia en version anglaise, 2011.
- <sup>2</sup> Fraval, E., 2005. *Minimising the Decoherence of Rare Earth Ion Solid State Spin Qubits*. Thèse de doctorat, The Australian National University.
- <sup>3</sup> Auzel, F., 1988. Propriétés optiques des terres rares. *Techniques de l'ingénieur*, e1980, p.1-18.
- <sup>4</sup> Macfarlane, R., 2002. High-resolution laser spectroscopy of rare-earth doped insulators: a personal perspective. *Journal of Luminescence*, 100(1-4), p.1-20.
- <sup>5</sup> [http://www.irconnect.com/noc/press/pages/news\\_releases.html?d=154600](http://www.irconnect.com/noc/press/pages/news_releases.html?d=154600)
- <sup>6</sup> Pidol, L., 2004. *Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma. Monocristaux à base de silicates de lutécium*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- <sup>7</sup> Wang, Z. et al., 2011. Enhanced photoluminescence of BaMgAl10O17:Eu<sup>2+</sup> nanophosphor for PDP application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(2), p.343-346.
- <sup>8</sup> Kang, Y.C. et al., 2002. High brightness LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb phosphor particles with spherical shape. *Small*, 347, p.266-270.
- <sup>9</sup> Liao, N. et al., 2010. Study of the effect of Li<sup>+</sup> concentration on the photoluminescence properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors. *Inorganic Materials*, 46(12), p.1325-1329.
- <sup>10</sup> R. J. Mears, L. Reekie, M. Jauncey, and D. N. Payne, 1987, Low-noise erbium-doped fiber amplifier operating at 1.54 μm, *Electron. Lett.* 26, 1026
- <sup>11</sup> Mossberg, T. W. 1982, Time-domain frequency-selective optical data storage, *Optics Letters*, 7, 77-79
- <sup>12</sup> Ménager, L. Lorgeré, I. Le Gouët, J.-L. Dolfi, D. and Huignard, J. 2001, Demonstration of a radio-frequency spectrum analyzer based on spectral hole burning, *Optics Letters*, 26, 1245-1247.
- <sup>13</sup> Gorju, G. Crozatier, V. Lorgeré, I. Le Gouët, J.-L. and Bretenaker, F. 2005, 10-GHz bandwidth RF spectral analyzer with MHz resolution based on spectral hole burning in Tm<sup>3+</sup>:YAG. *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 17 :2385.
- <sup>14</sup> Clausen, C. et al., 2011. Quantum storage of photonic entanglement in a crystal. *Nature*, 469, p. 508-511.
- <sup>15</sup> Saglamyurek, E. et al., 2011. Broadband waveguide quantum memory for entangled photons. *Nature*, 469(7331), p.512-5.
- <sup>16</sup> Bertaina, S. et al., 2007. Rare-earth solid-state qubits. *Nature nanotechnology*, 2(1), p.39-42.
- <sup>17</sup> Ohlsson, N., Mohan, R.K. & Kr, S., 2002. Quantum computer hardware based on rare-earth-ion-doped inorganic crystals. *Optics Communications*, 201p.71-77.
- <sup>18</sup> Longdell, J. & Sellars, M., 2004. Experimental demonstration of quantum-state tomography and qubit-qubit interactions for rare-earth-metal-ion-based solid-state qubits. *Physical Review A*, 69(3), p.1-5.
- <sup>19</sup> Loiseau, P. & Caurant, D., 2010. Glass-ceramic nuclear waste forms obtained by crystallization of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): Study of the crystallization from the surface. *Journal of Nuclear Materials*, 402(1), p.38-54.

- <sup>20</sup> Majérus, O. et al., 2011. Effect of boron oxide addition on the Nd<sup>3+</sup> environment in a Nd-rich soda-lime aluminoborosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(14), p.2744-2751.
- <sup>21</sup> Haxel G, Hedrick J, Orris J. 2006. Rare earth elements critical resources for high technology. Reston (VA): United States Geological Survey. USGS Fact Sheet: 087-02.
- <sup>22</sup> Kato, Y. et al., 2011. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience*, 4(8), p.535-539.
- <sup>23</sup> Freeman, a & Watson, R., 1962. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 127(6), p.2058-2075.
- <sup>24</sup> Beaudoux, F., 2010. *Mémoires quantiques dans des matériaux dopés Terres Rares*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- <sup>25</sup> Guillot-Noel, O. and Goldner, Ph. 2009, Eléments de matrice des différentes interactions pour les ions de terre rare: ion libre, champ cristallin, interaction Zeeman électronique, interaction hyperfine, interaction quadrupolaire et interaction Zeeman nucléaire. Document interne.
- <sup>26</sup> Blasse, G. and Grabmeier, B. C. *Luminescent Materials*, 1994, Springer
- <sup>27</sup> Schweiger A. and Jeschke Gunnar, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*, Oxford University Press, 2001
- <sup>28</sup> Liu, G. in *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Edited by Liu, G. and Jacquier, B. Springer, Tsinghua University, 1-94.
- <sup>29</sup> MacFarlane, R.M. and Shelby R. M. Coherent Transient and Holeburning Spectroscopy of Rare Earth Ions in Solids, in *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, 1987, edited by MacFarlane, R.M. and Kaplyanskii, A.A. Amsterdam: North-Holland.
- <sup>30</sup> Dieke, G.H., *Spectra and energy levels of rare-earth ions in crystals*, Interscience Publishers, 1968
- <sup>31</sup> Shannon R.D. and Prewitt C.T., 1969, *Acta Cryst. B*, 25, 925
- <sup>32</sup> Afzelius, M. et al., 2009. Multimode quantum memory based on atomic frequency combs. *Physical Review A*, 79(5), p.1-9.
- <sup>33</sup> Almanac, Bruker Biospin, 2008



# Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

---

La résonance paramagnétique électronique est la méthode principale que nous avons utilisée pour caractériser nos matériaux. Dans cette partie nous présenterons cette méthode de spectroscopie ainsi que les séquences utilisées en RPE impulsionnelle au cours de cette thèse. Pour une lecture plus approfondie, nous conseillons la lecture du *Principles of pulse electron paramagnetic resonance* de A. Schweiger et G. Jeschke. Les caractérisations optiques seront quant à elle présentées dans le chapitre 4.





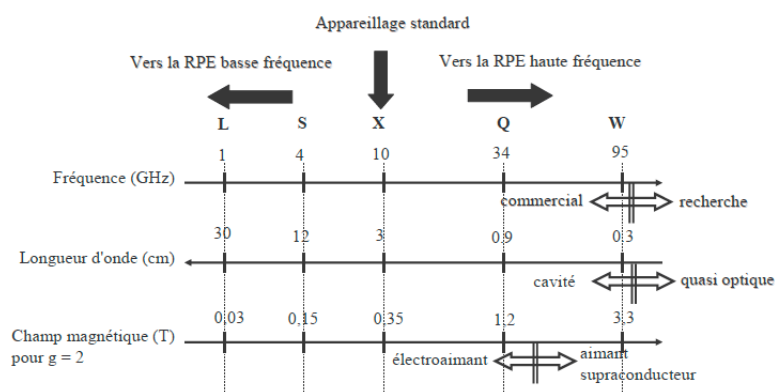
## 1 Introduction

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une méthode de spectroscopie qui tire partie de l'effet Zeeman pour sonder la matière. Bien que le principe ait été imaginé très tôt, il a fallu attendre 1944 et les progrès faits en électronique (développement du radar notamment) durant la seconde guerre mondiale pour la première réalisation d'une expérience RPE à Kazan par Yevgeny Zavoisky (démonstration de l'absorption RPE de  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{CrCl}_3$ ) suivi de peu et de façon indépendante par Brebis Bleaney à l'Université d'Oxford. La RPE permet d'étudier tous les composés présentant des électrons célibataires avec une très grande sensibilité (il est possible de détecter jusqu'à  $10^{13}$  spins dans un échantillon soit des concentrations inférieures au ppm) mais avec une résolution restant inférieure à celle de la RMN<sup>1</sup>. Des méthodes plus complexes telles la double résonance électronique et nucléaire (ENDOR)<sup>2</sup> la RPE détectée optiquement (ODEPR) ou encore l'ENDOR détecté optiquement (ODENDOR) permettent de combiner les avantages des différentes spectroscopies en terme de sensibilité et de résolution.

Du fait de son application aux espèces paramagnétiques uniquement, la RPE est bien moins utilisée que la RMN même si elle est en plein essor actuellement. Parmi les applications nous pouvons citer l'étude des verres (caractérisations des défauts induits par rayonnements ionisants par exemple)<sup>3</sup>, l'étude des propriétés de catalyse des zéolites<sup>4</sup>, du transport électronique dans les matériaux pour le stockage de l'énergie<sup>5</sup> ou encore l'étude des protéines<sup>6</sup>. La RPE a aussi été proposée pour manipuler des qubits en vue de la réalisation d'un ordinateur quantique<sup>7</sup> et pour la réalisation de mémoires quantiques<sup>8,9</sup> (différentes des mémoires quantiques optiques présentées dans l'introduction générale). Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps le fonctionnement d'un spectromètre RPE et ses différences avec les spectroscopies optiques puis nous présenterons les grandeurs pertinentes en RPE continue et la manipulation des cohérences via des trains d'impulsions.

## 2 Description du système expérimental<sup>10</sup>

La RPE explore les transitions magnétiques qui sont caractérisées par une énergie de transition telle que  $\Delta E(B_0) = h\nu$ . Nous pouvons imaginer deux dispositifs expérimentaux différents pour obtenir ce résultat : soit travailler à  $B_0$  constant et faire varier la fréquence  $\nu$ , soit travailler à  $B_0$  variable et  $\nu$  constant. La première solution a été retenue pour la RMN alors que la seconde correspond à la RPE.



**Figure 1 : fréquences des diodes micro-onde et champs magnétiques correspondants pour les spectromètres RPE commerciaux.**

Ce choix s'explique par le fait que les spins électroniques étant fortement couplés entre eux et avec le milieu, l'interaction Zeeman n'est pas prépondérante par rapport aux autres interactions (champ cristallin, spin-réseau, etc.). A champ magnétique constant, la différence d'énergie correspondant à une transition RPE peut donc prendre une large plage de valeurs suivant les systèmes. Il faudrait donc pouvoir sonder le système sur une large plage de fréquence, or il est actuellement extrêmement difficile de réaliser des dispositifs micro onde (cavité, guide, détecteur, etc.) qui fonctionnent sur une large plage de fréquence.

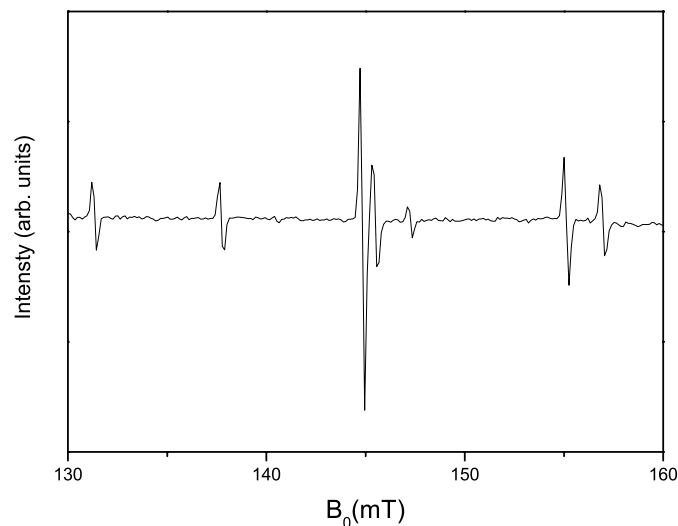
Un spectromètre RPE doit contenir a minima les éléments suivants :

- Une source de champ magnétique dont l'intensité doit pouvoir varier lentement (pour sonder toutes les transitions avec une résolution suffisante dans le cas où les transitions sont fines).
- Une source de fréquence constante (mais que l'on doit pouvoir faire varier faiblement. En effet les expériences étant menées en cavité, il faut pouvoir faire correspondre la fréquence de la source à la fréquence de résonance de la cavité qui varie légèrement

d'une expérience à une autre). Dans notre cas, la fréquence utilisée est de l'ordre de 10 GHz (bande X, cf. Figure 1).

- Un détecteur permettant de mesurer l'absorption de l'onde par l'échantillon.

Avec un tel spectromètre il n'est pas possible d'effectuer des mesures fines du fait de la forte sensibilité d'un tel appareillage aux perturbations, la mauvaise interaction entre l'onde électromagnétique et l'échantillon, etc. Afin de d'améliorer l'interaction lumière-matière, les mesures de RPE se font en cavité. D'autres systèmes ont été rajoutés pour gagner en sensibilité et améliorer la stabilité de la mesure comme le pont hyperfréquence, la détection homodyne, la modulation de champ et la détection synchrone.



**Figure 2 : spectre RPE d'un cristal de  $\text{Nd}^{3+}$  :  $\text{LiLuF}_4$ .**

La Figure 2 présente le spectre RPE de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans un cristal de  $\text{LiLuF}_4$ . La forme des pics observés ne correspond pas à ce que l'on observe couramment en spectroscopie. En effet, afin d'améliorer le rapport signal sur bruit et pour pouvoir déterminer sa phase, on utilise la détection synchrone qui se base sur la modulation de champ dont le principe est présenté en Figure 3. On utilise une modulation haute fréquence (en principe, on se limite à 100 kHz) pour limiter l'influence des différentes sources de bruit. Le signal enregistré est donc le produit d'une partie constante et d'une partie modulée. Un filtre passe bas, entre autres, permet de ne récupérer que la partie qui nous intéresse. En pratique, cela a pour conséquence que ce n'est pas l'absorption de l'échantillon qui est enregistrée mais sa première dérivée d'où la forme si particulière des raies en RPE.

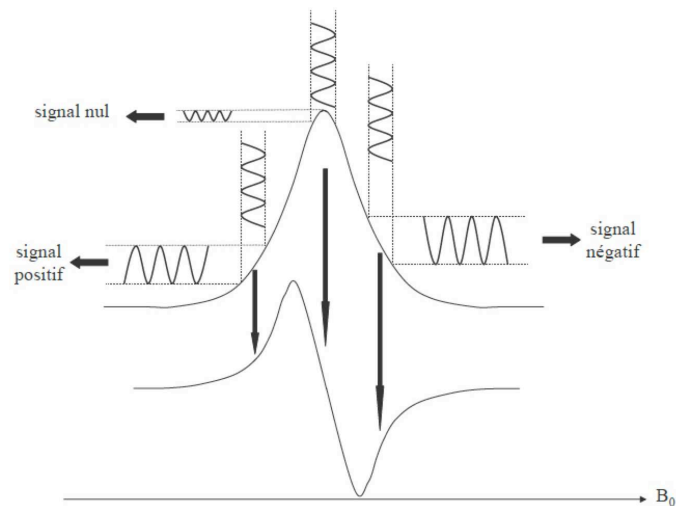


Figure 3 : schéma de principe de la modulation de champ. Le signal enregistré est balayé par une modulation haute fréquence permettant d'améliorer le rapport signal/bruit et de déterminer la phase.

La RPE peut être utilisée selon deux régimes : continu ou en impulsions. Nous allons maintenant présenter les spécificités de chaque méthode.

### 3 RPE en onde continue

Le principe de la RPE consiste à tirer partie de l'effet Zeeman pour induire une transition entre deux états de spin électronique en appliquant un champ magnétique externe. Les électrons possèdent en effet un spin  $S=1/2$  qui induit un moment magnétique intrinsèque  $\mu_e$ , tel que :

$$\text{Équation 1 : } \vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S}$$

- Avec  $\beta_e$ , le magnéton de Bohr électronique.

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \text{ avec } m_e \text{ la masse de l'électron.}$$

- $g_e$ , est une grandeur sans dimension, appelée « facteur  $g$  » de l'électron. Il caractérise le couplage entre l'électron et son environnement. Dans le cas d'un électron isolé,  $g$  est un scalaire et vaut 2.0023.

En présence d'un champ magnétique externe statique d'intensité  $B_0$  et aligné selon l'axe z du laboratoire l'hamiltonien de l'électron devient :

$$\text{Équation 2 : } \hat{H}_{Ze} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = \tilde{g}\beta_e B_0 \hat{S}_z$$

$S_z$  est la projection de l'opérateur de spin électronique suivant l'axe z du laboratoire.

L'expression de l'hamiltonien donnée ici prend en compte le facteur  $g$  d'un électron au sein d'un environnement cristallin et non plus de l'électron libre. C'est pour cela que  $g_e$  est ici remplacé par le facteur  $g$ , qui est a priori un tenseur de rang deux. La différence entre  $g_e$  et  $g$  réside dans le fait que  $g$  prend en compte deux effets : le spin fictif et les effets d'écrantage. La forme de l'hamiltonien présenté en Équation 2 prend implicitement en compte le fait que l'on travail avec un spin  $S=1/2$  (ce qui est vrai pour les terres rares à basse température) et qu'il n'y a pas de perturbations avec les niveaux supérieurs d'énergie. De plus, une fois inséré dans une matrice le champ perçu par l'électron n'est plus le champ appliqué mais un champ efficace  $B_{\text{eff}}$  tel que  $B_{\text{eff}} = B_0(1-\sigma)$  avec  $\sigma$  positif. Nous avons donc dans ce cas  $g = g_e(1-\sigma)$ . Ce modèle simpliste permet néanmoins d'avoir une bonne idée de l'écart qu'il y a par rapport à un électron isolé. Ainsi plus  $g$  s'éloigne de  $g_e$  plus le couplage avec l'environnement est fort.

Lorsque l'on applique l'hamiltonien de l'Équation 2 aux fonctions de spin  $m_s$ , la dégénérescence est levée entre les états de spin  $m_s = +1/2$  et  $m_s = -1/2$ . Chaque état acquiert alors une énergie  $E$  telle que

$$\text{Équation 3 : } E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\beta_e B_0$$

L'utilisation d'un champ micro-onde de fréquence  $\nu$  permet, en RPE, d'induire des transitions entre niveaux de spin tant que la transition respecte la règle de sélection  $\Delta m_s = \pm 1$  (Le chapitre 3 présente des cas où les règles de sélections peuvent être relaxées grâce à un environnement cristallin particulier). Deux conditions supplémentaires doivent être vérifiées pour cela:

- la direction du champ micro-onde doit être perpendiculaire au champ  $B_0$  statique.
- Le champ utilisé pour induire les transitions,  $B_0^{res}$  doit vérifier la condition de résonance suivante :

$$\text{Équation 4 : } \Delta E = E_+ - E_- = h\nu = g\beta B_0^{res}$$

Comme nous l'avons évoqué dans la partie 2, pour des raisons techniques,  $\nu$  est fixe et c'est  $B_0^{res}$  qui varie. La Figure 4 résume présente la levée de dégénérescence sous l'effet de l'interaction Zeeman électronique.

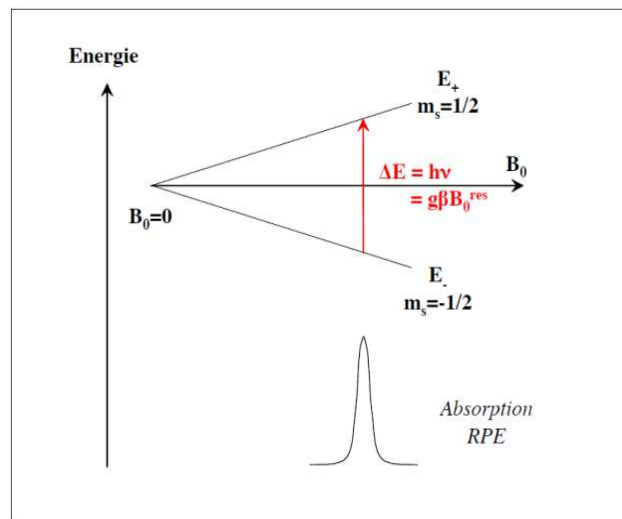


Figure 4 : effet Zeeman et condition de résonance d'après [11].

Dans le cas d'ions de terre rare avec un spin nucléaire (tous les isotopes à spin nucléaires non nul des ions de Kramers), le couplage hyperfin va permettre aussi de lever la dégénérescence des niveaux d'énergie. Pour un système ayant un spin  $S$  couplé avec un spin nucléaire  $I$ , l'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\text{Équation 5 : } \hat{H}_{tot} = \hat{H}_{Ze} + \hat{H}_{hf} = \beta_e \hat{S} \cdot \tilde{g} \cdot \hat{B}_0 + \hat{S} \cdot \tilde{A} \cdot \hat{I}$$

Avec respectivement :

- $\hat{S}$ , l'opérateur de spin électronique
- $B_0$ , le champ magnétique
- $\tilde{A}$  le tenseur de couplage hyperfin

- $\hat{I}$  l'opérateur spin nucléaire du noyau

Du fait du couplage avec le spin nucléaire, l'interaction hyperfine engendre une décomposition en  $2I+1$  sous niveaux qui correspondent chacun à l'une des  $2I+1$  valeur de  $m_I$ . Leurs énergies sont égales à :

$$\text{Équation 6 : } E\left(m_S = \pm \frac{1}{2}, m_I\right) = g\beta_e B_0 \pm \frac{1}{2} A \cdot m_I$$

Le tenseur hyperfin, A, est la somme de deux interactions : une interaction isotrope ou *interaction de contact de Fermi*  $H_F$  et d'une interaction de couplage dipôle-dipôle entre l'électron et le noyau  $H_{DD}$ .

Le terme de contact de Fermi est donné par :

$$\text{Équation 7 : } H_F = a_{iso} \hat{S} \cdot \hat{I}$$

Avec  $a_{iso}$  la constante de couplage isotrope définie telle que :

$$\text{Équation 8 : } a_{iso} = \frac{2}{3} \frac{\mu_0}{\hbar} g_e \beta_e g_n \beta_n |\psi(0)|^2$$

Avec  $|\psi(0)|^2$  la densité de spin électronique sur le noyau,  $g_n$ , le facteur  $g$  nucléaire et  $\beta_n$  le magnéton de Bohr nucléaire. Les interactions les plus importantes ont lieu avec les orbitales de type s mais existent aussi via le mécanisme de polarisation de spin pour les orbitales de type p, d ou f. Etant donné que les orbitales s sont vides dans le cas des ions de terre rare et que les orbitales f sont peu impactées par les autres orbitales, ce terme est généralement faible pour ces ions .

Le couplage dipôle-dipôle est donné par l'expression suivante :

$$\text{Équation 9 : } H_{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \beta_e g_n \beta_n \left[ \frac{(3\hat{S} \cdot r)(\hat{r} \cdot I)}{r^5} - \frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} \right]$$

Avec  $r$  le vecteur joignant l'électron et le spin nucléaire.



Du fait de l'interaction hyperfine et des règles de sélection (les transitions autorisées doivent conserver le spin nucléaire donc  $\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_l = 0$ ), le spectre RPE s'enrichit de  $2I+1$  raies de même intensité et distantes de  $A/g\beta_e$ . Les transitions apparaissent pour des champs de résonance tels que :

$$\text{Équation 10 : } B_0^{res}(m_l) = \frac{h\nu}{g\beta_e} - \frac{A}{g\beta_e} \cdot m_l$$

La Figure 5 présente le résultat de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du fait de l'interaction hyperfine pour un électron de spin  $\frac{1}{2}$  couplé avec un spin nucléaire  $\frac{7}{2}$ , ce qui est le cas des électrons des isotopes à spin non nul de l'erbium et du néodyme.

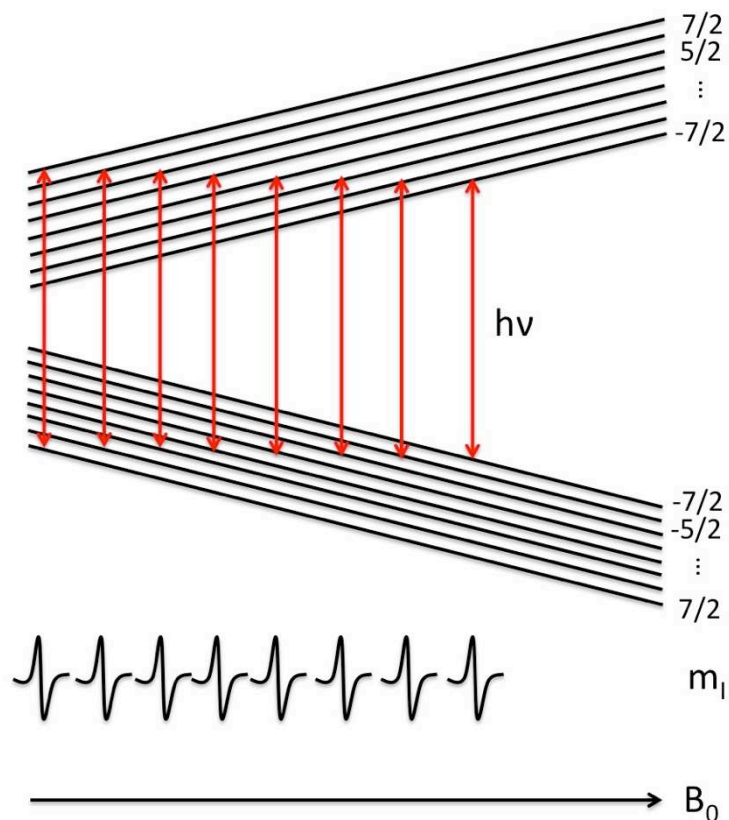


Figure 5 : décomposition hyperfine pour  $S=1/2$  et  $I=7/2$ .

Une raie RPE peut prendre une forme gaussienne (plus exactement sa dérivée, du fait de la modulation en fréquence) ou une forme lorentzienne (idem) ou n'importe quel mélange gaussienne - lorentzienne. La gaussienne s'exprime selon l'expression suivante :

$$\text{Équation 11 : } f_G = -a \cdot x \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{b^2}\right)$$

avec

$$x = (B_0 - B_0^{res})$$

$$a = e^{1/2} \cdot A_{pp} / \Delta B_{pp}$$

$$b = \Delta B_{pp} / \sqrt{2}$$

$A_{pp}$  est l'amplitude pic à pic de la raie RPE.  $B_{pp}$ , est quand à lui, la largeur de raie pic à pic. La raie lorentzienne a pour expression :

$$\text{Équation 12 : } f_L = \frac{-a \cdot x}{(b^2 + x^2)^2}$$

Avec  $x$ ,  $a$  et  $b$  tels que définis précédemment.

Une forme de raie gaussienne apparaît lorsque des spins électroniques interagissent avec les spins nucléaires voisins ( $Y^{3+}$ ,  $Li^+$ , ...) ou avec des spins électroniques voisins à travers des interactions magnétiques dipolaires<sup>12</sup>. La raie est plutôt lorentzienne lorsque ce sont des interactions dipolaires qui prédominent pour des systèmes magnétiquement dilués ou, au contraire, dans des systèmes où la concentration en spins est très élevée<sup>12</sup>. Les distances entre spins sont si courtes que les spins interagissent entre eux à travers une interaction d'échange.

L'étude de la forme de raie permet certes de connaître le type d'interaction mise en jeu, mais il n'est pas possible de déterminer précisément quelles espèces sont concernées dans le cas où plusieurs espèces différentes sont présentes dans l'environnement de l'ion étudié. Pour palier à ce problème, il est possible d'utiliser la RPE en impulsions pour sonder de façon précise les différentes interactions entre l'ion et son environnement.

## 4 RPE en impulsions

Alors que la RPE en onde continue considère un état stationnaire où les spins interagissent avec le rayonnement électromagnétique, la RPE en

impulsions va s'intéresser à l'évolution de l'aimantation  $\vec{M}$  du système dans le temps. Elle est définie comme étant le moment magnétique par unité de volume :

$$\text{Équation 13 : } \vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \mu_i$$

avec  $\vec{\mu}_i = -g\beta_e\vec{S}_i$  les moments magnétiques de spin.

#### 4.1 Effet de l'application d'une impulsion sur un paquet de spins

En présence d'un champ magnétique dépendant du temps, l'équation du mouvement du moment magnétique est donnée par :

$$\text{Équation 14 : } \hbar \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}(t)$$

Ceci équivaut, pour un ensemble de spins électroniques dans un champ statique  $B_0$  à :

$$\text{Équation 15 : } \frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \wedge \frac{-g_e\beta_e}{\hbar} \vec{B}_0$$

Si le champ statique est appliqué parallèlement à l'axe  $z^L$  du laboratoire alors l'aimantation est invariante. Dans le cas contraire, une force perpendiculaire à  $M$ , va la faire tourner suivant un cône d'axe  $B_0$  à une fréquence dite *fréquence de Larmor*, telle que  $\omega_S = \frac{g_e\beta_e B_0}{\hbar}$ , c'est le phénomène de précession. Contrairement à la RPE en ondes continues où les deux champs appliqués ( $B_0$  pour lever la dégénérescence Zeeman et  $B_1$  pour sonder les niveaux) sont statiques, le champ  $B_1$  est appliqué selon des séquences (alternance d'irradiations et de temps morts) qui vont permettre de mettre en avant les différentes interactions dans le matériaux. Lors d'une impulsion de durée  $t_p$ , l'aimantation va basculer d'un angle  $\beta$  tel que :

$$\text{Équation 16 : } \beta = \frac{g\beta_e B_1}{\hbar} t_p = \omega_1 t_p$$

Nous allons maintenant présenter les différentes séquences qui ont été utilisées lors de ce travail.

## 4.2 Echos de spins

### *Echo de spins à deux impulsions*

L'écho de spins est une technique qui permet de mesurer la largeur homogène d'une transition sans posséder une source dont la largeur spectrale est plus faible que la largeur homogène de la transition considérée ou pour laquelle la largeur homogène est noyée dans la largeur inhomogène du matériau. Elle a été proposée par Hahn en résonance magnétique nucléaire en 1950<sup>13</sup>. Un écho de spin est constitué d'une séquence de deux impulsions séparées par un retard  $\tau$  comme présenté en Figure 6. La première impulsion, d'aire  $\pi/2$  crée une superposition cohérente entre le niveau fondamental et le niveau excité ayant la phase de l'excitation micro-onde. Le dipôle ainsi créé va ensuite déphaser du fait de la différence d'environnement perçue par les spins composant le paquet de spins à des fréquences de résonance qui sont propres à chaque paquet de spin. Après un temps  $\tau$ , une impulsion  $\pi$  va permettre de rephaser l'ensemble des spins et ainsi de générer un écho.

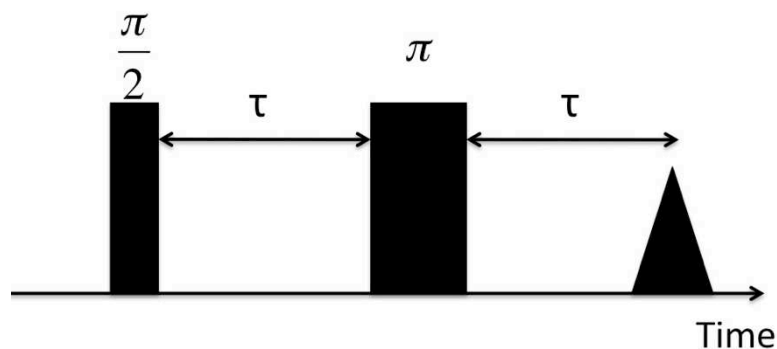
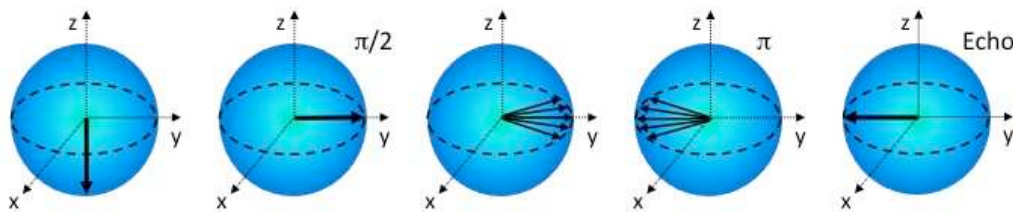


Figure 6 : séquence de l'écho de spin à deux impulsions. La première impulsion, d'aire  $\pi/2$ , crée une superposition cohérente entre l'état fondamental et l'état excité. Cette superposition crée un dipôle qui va déphaser, du fait de l'élargissement inhomogène, durant le temps  $\tau$ . La seconde impulsion, d'aire  $\pi$ , permet de rephaser le dipôle et engendre une émission cohérente d'un écho de spin après un temps  $\tau$  après la seconde impulsion.

Cette séquence peut aussi s'expliquer en utilisant le formalisme de la sphère de Bloch<sup>14</sup> (Figure 7). L'impulsion  $\pi/2$  fait basculer le vecteur de Bloch dans le plan équatorial (superposition de l'état fondamental et excité). Etant donné que les ions composant le paquet de spin excité ont tous un environnement différent, leur fréquence de résonance varie et ils ne vont pas déphaser à la même vitesse. On observe alors un élargissement du paquet de spin et une perte de la superposition si le système est laissé libre d'évoluer. L'impulsion  $\pi$  appliquée après un temps  $\tau$  permet d'inverser le sens d'évolution des dipôles. Après un temps  $\tau$  après l'impulsion  $\pi$  tous les dipôles sont à nouveau rephasés et il y a émission cohérente d'une radiation micro-onde : c'est l'écho de spins.



**Figure 7 :** description de l'écho de photon à deux impulsions dans le formalisme de la sphère de Bloch. L'axe  $z$  représente les populations. Lorsque le vecteur pointe vers le bas, le système est dans l'état fondamental, l'état excité est représenté par un vecteur dirigé vers le haut. Lorsque le vecteur est dans le plan équatorial, une superposition entre les deux états est créée.

La RPE permet de mesurer l'amplitude de l'écho en fonction du temps  $\tau$  séparant les deux impulsions. L'amplitude est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Équation 17 : } A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right)$$

Avec  $T_2$ , le temps de cohérence (ou temps de relaxation spin-spin), relié à la largeur homogène par

$$\text{Équation 18 : } \Gamma_h = \frac{1}{\pi T_2}$$

L'Équation 17 considère que le système étudié n'est pas soumis à des perturbations extérieures qui vont contribuer à accélérer la décohérence durant son étude, comme la *diffusion spectrale* par exemple (cf. chapitre 3). Il est courant

en RPE de remplacer le temps de cohérence par un temps de mémoire de phase,  $T_M$ , qui prend en compte ces phénomènes de déphasage supplémentaires. La relation entre  $T_M$  et  $T_2$  dépend des phénomènes mis en jeu. Une étude poussée des phénomènes de décohérence est présentée en chapitre 3.

### ***Echo de spins à trois impulsions***

L'écho de spins à trois impulsions, ou écho stimulé, est composé d'une séquence  $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T_W - \pi/2$ . Nous pouvons l'interpréter comme un écho de spins à deux impulsions où la seconde impulsion de rephasage  $\pi$  est séparée en deux impulsions  $\pi/2$  avec un retard  $T_W$ . La première impulsion  $\pi/2$  crée une superposition entre l'état fondamental et excité. La seconde impulsion  $\pi/2$  à un temps  $\tau$ , transfère cette cohérence en gradient de population dépendant de la fréquence entre le niveau fondamental et le niveau excité. Cette différence de population s'atténue en un temps caractéristique,  $T_1$ , appelé temps de vie de population (ou temps de relaxation spin-réseau). Après un temps  $T_W$ , une troisième impulsion restaure la cohérence stockée formant un écho au temps  $T_W$ . L'amplitude de l'écho est donnée par la formule suivante :

$$\text{Équation 19 : } A(\tau, T_W) = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{T_W}{T_1}\right)$$

### **4.3 Mesure du $T_1$ par inversion recouvrement (Inversion Recovery)**

La séquence d'inversion recovery consiste en une impulsion  $\pi$  suivie d'un écho de Hahn  $\pi/2 - T - \pi$ . L'impulsion  $\pi$  permet d'inverser les populations du système. Les spins vont ensuite relaxer librement durant un temps  $\tau$  pour retourner à l'état d'équilibre. Le retour à l'équilibre est suivi par l'écho de Hahn et se fait avec un temps caractéristique  $T_1$ , le temps de vie de population. Cette séquence permet d'avoir un temps de vie qui n'est pas influencé par les phénomènes de flip-flop ou de diffusion spectrale car l'écho de Hahn rephase l'ensemble des paquets de spins.

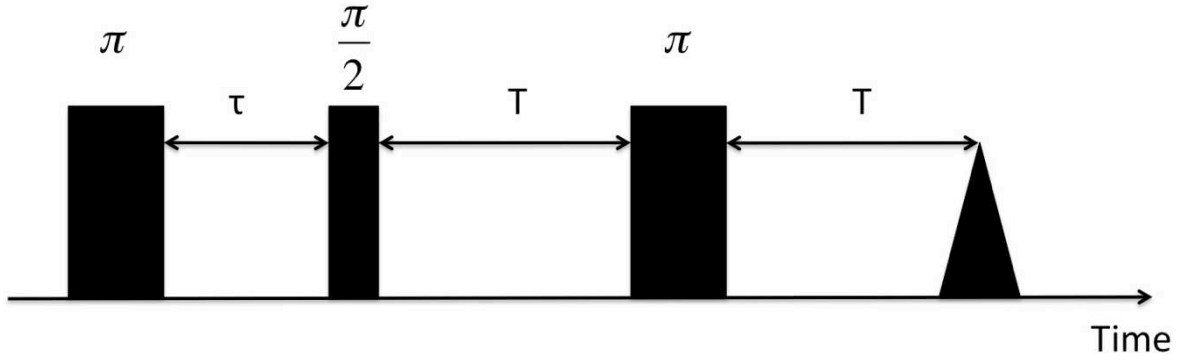


Figure 8 : séquence de l'Inversion Recovery. La première impulsion  $\pi$  inverse la population. L'écho de Hahn permet de détecter le retour à l'équilibre.

#### 4.4 L'ESEEM à trois impulsions

L'ESEEM (pour Electron Spin Echo Enveloppe Modulation, modulation de l'enveloppe de l'écho de spin) est basé sur la même séquence que l'écho stimulé<sup>15</sup> ( $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T_w - \pi/2$ ). Dans le cas où un spin électronique est en interaction dipolaire avec un spin nucléaire, l'hamiltonien total s'enrichit d'un hamiltonien d'interaction respectivement présenté en Équation 20 et en Équation 21<sup>16</sup>, c'est le couplage super hyperfin.  $\beta_e$  est le magnéton de Bohr électronique,  $\beta_n$  le magnéton nucléaire.  $B$  est le champ magnétique externe,  $g$  est le facteur  $g$  de l'ion considéré et  $S$  son spin électronique (Dans le cas des terres rares,  $S$  est bien reproduit par un spin  $S=1/2$  à 4K).  $I$  est le spin nucléaire du noyau interagissant avec l'ion étudié.

$$\text{Équation 20 : } \hat{H} = \beta_e B \cdot \tilde{g} \cdot \hat{S} - \beta_n g_n B \cdot \hat{I} + \hat{H}^{\text{int}}$$

$$\text{Équation 21 : } H^{\text{int}} = \frac{\mu^{TR} \mu^N}{R^3} - \frac{3(\mu^{TR} \cdot R)(\mu^N \cdot R)}{R^5}$$

$\mu^{TR}$  est le moment dipolaire électronique de la terre rare,  $\mu^{TR} = \beta_e g S$  et  $\mu^N$  est le moment dipolaire nucléaire du noyau en interaction,  $\mu^N = \beta_n g_n I$ . La levée de dégénérescence induite par l'interaction terre rare-noyau est présentée en Figure 9, elle permet de passer des deux doublets séparés par une fréquence  $\omega_e$  à deux paires de singulets séparés par les fréquences de couplage super hyperfin  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . Chaque paire TR - N va moduler le déclin de l'écho en suivant une loi donnée

en Équation 22. Les facteurs de modulation  $V^1$  et  $V^2$  sont présentés en Équation 23.

$$\text{Équation 22 : } I(\tau, T_w) = \frac{1}{2} [V^1 + V^2]$$

$$\text{Équation 23 : } V^1 = 1 - \frac{k}{2} [1 - \cos(\omega_2 \tau)] \{1 - \cos[\omega_1 (\tau + T_w)]\},$$

$$V^2 = 1 - \frac{k}{2} [1 - \cos(\omega_1 \tau)] \{1 - \cos[\omega_2 (\tau + T_w)]\}$$

$k$  est le paramètre de modulation d'intensité. Il est relié aux probabilités de transition entre les deux transitions autorisées ( $M_a$ ) et partiellement interdites ( $M_f$ ) par la relation  $k=4|M_a|^2|M_f|^2$ . Dans le cas où  $N$  noyaux interagissent avec l'ion de terre rare, la formule généralisée est présentée en Équation 24, avec  $V^1$  et  $V^2$  tels que définis en Équation 23.

$$\text{Équation 24 : } I(\tau, T_w) = \frac{1}{2} \left[ \prod_{i=1}^N V_i^1 + \prod_{i=1}^N V_i^2 \right]$$

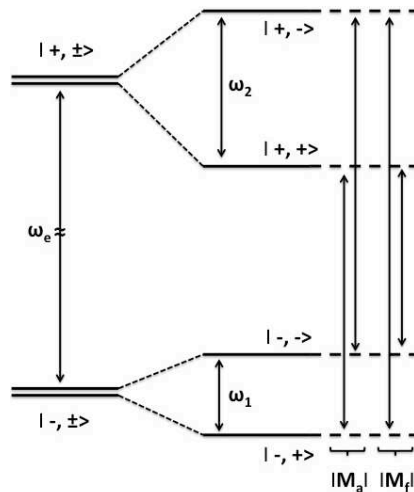


Figure 9 : digramme des niveaux d'énergie pour un système à spin  $S=1/2$  en interaction avec un spin nucléaire  $I=1/2$ .

La Figure 10 montre le résultat d'une expérience d'ESEEM 3P pour un cristal de  $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Dans ce cristal les ions néodyme ( $S=1/2$ ) sont en interaction avec les noyaux d'yttrium constituant la matrice ( $I=1/2$ ) et les noyaux  $\text{Si}^{4+}$  ( $I=1/2$ ). Nous pouvons clairement voir les modulations du déclin de l'écho. Une fois le déclin enregistré, il faut ensuite réaliser une transformée de Fourier



pour avoir accès aux fréquences d'interactions et aux distances  $Y^{3+} - Nd^{3+}$  et  $Si^{4+} - Nd^{3+}$  (se référer au chapitre 3 pour un traitement complet des spectres ESEEM).

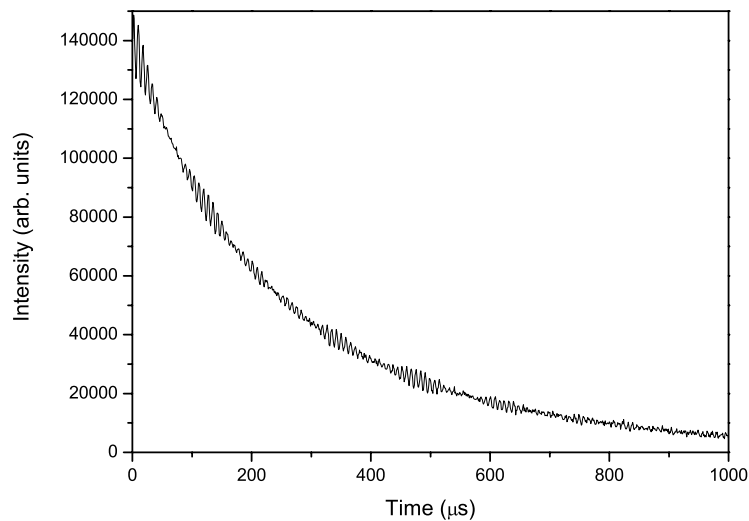


Figure 10 : trace de l'ESEEM 3P du néodyme dans un cristal de  $Y_2SiO_5$  pour un champ magnétique colinéaire à  $D_1$ .

## 4.5 ENDOR en impulsions

Jusqu'ici nous avons présenté des méthodes qui permettent de sonder uniquement les niveaux de spin électronique. L'ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance, double résonance électronique et nucléaire) est une technique qui permet de sonder les niveaux nucléaires de l'ion étudié. Le principe de la séquence est de coupler des impulsions micro onde et radiofréquences pour manipuler les niveaux nucléaires et lire le résultat via les niveaux électroniques. Deux séquences sont couramment utilisées, la séquence dite de Davies<sup>17</sup> et celle de Mims<sup>18</sup>. Dans cette thèse, nous avons utilisé la séquence d'ENDOR Davies. Pour plus d'informations sur la séquence d'ENDOR développée par Mims, une explication détaillée est présentée en référence 15.

### ENDOR Davies

La séquence est composée d'une séquence d'Inversion Recovery dans le domaine micro-onde dans laquelle est intercalée une impulsion  $\pi$  radiofréquence comme présenté en Figure 11. Considérons trois niveaux d'énergie, deux niveaux

Zeeman séparés par la fréquence  $\omega_{\mu W}$  et un niveau nucléaire séparé du niveau Zeeman excité par la fréquence  $\omega_{RF}$  (Figure 12). La première impulsion  $\pi$  micro onde va saturer la transition  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  en égalisant les populations. En l'absence d'impulsion radiofréquence, l'écho de Hahn appliqué par la suite ne permet pas d'obtenir de signal. L'impulsion  $\pi$  radiofréquence va transférer une partie de la population du niveau  $|2\rangle$  vers le niveau  $|3\rangle$  ce qui va permettre d'enregistrer un signal. En faisant varier la fréquence de l'impulsion radiofréquence, il est ainsi possible de relever la position des transitions reliées au niveaux  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  (dans le cas général, on observe quatre transitions, deux pour le niveau Zeeman inférieur et deux pour le niveau Zeeman supérieur).

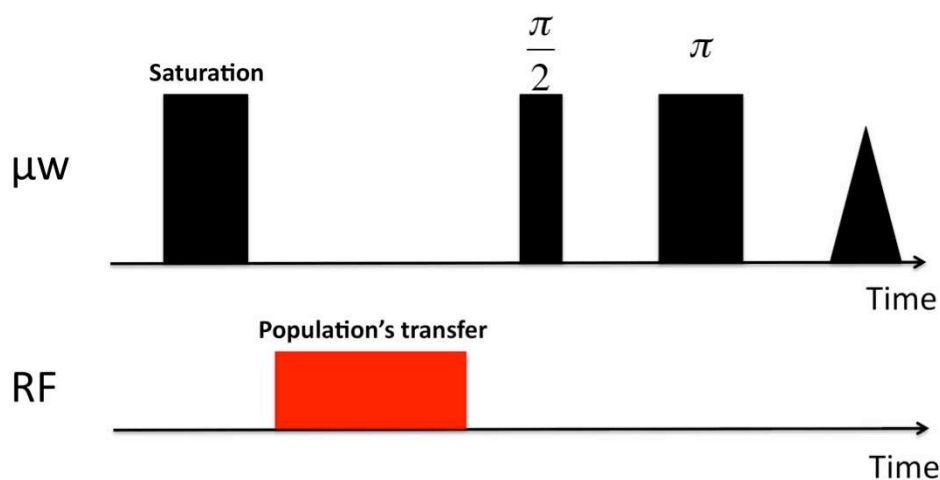


Figure 11 : séquence de l'ENDOR Davies<sup>17</sup>.

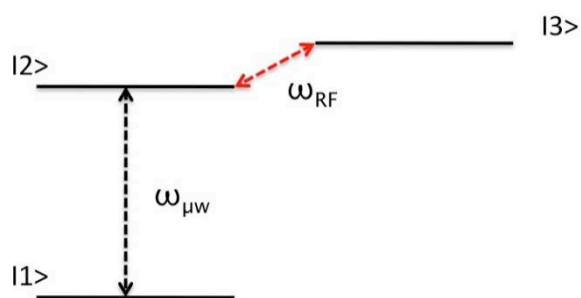


Figure 12 : schéma des niveaux d'énergie impliqués dans une séquence ENDOR.

Nous avons pu voir dans ce chapitre que la RPE en onde continue ou en impulsions est un outil de choix pour étudier les niveaux Zeeman et les phénomènes de relaxation du fait de la simplicité de mise en œuvre et du grand nombre de séquences déjà existantes. Le chapitre suivant montre un exemple

pratique de l'utilisation de la RPE en impulsions pour étudier la dynamique des spins dans le cristal de  $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$ .

- <sup>1</sup> Gourier D., 2006, La RPE parmi les autres spectroscopies, Ecole d'été de l'ARPE.
- <sup>2</sup> Kevan and Kispert, 1976, Electron Spin Double Optical Resonance Spectroscopy, Wiley Interscience.
- <sup>3</sup> Lombard, P., Ollier, N. & Boizot, B., 2011. Ti<sup>3+</sup> production under ionizing radiation in aluminoborosilicate glasses studied by EPR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(14), p.2719-2722.
- <sup>4</sup> Madeira, F.F. et al., 2011. Radical Species Detection and Their Nature Evolution with Catalyst Deactivation in the Ethanol-to-Hydrocarbon Reaction over HZSM-5 Zeolite. *ACS CATALYSIS*, 1(4), p.417-424.
- <sup>5</sup> Armand, M. et al., 2009. Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries. *Nature materials*, 8(2), p.120-5.
- <sup>6</sup> Kondo, T., Masuda, S. & Mino, H., 2011. Pulsed EPR Analysis of the Photo-Induced Triplet Radical Pair in the BLUF Protein SyPixD: Determination of the Protein-Protein Distance and Orientation in the Oligomeric Protein. *APPLIED MAGNETIC RESONANCE*, 40(4), p.545-555.
- <sup>7</sup> Bertaina, S. et al., 2007. Rare-earth solid-state qubits. *Nature nanotechnology*, 2(1), p.39-42.
- <sup>8</sup> Morley, G.W. et al., 2010. The initialization and manipulation of quantum information stored in silicon by bismuth dopants. *Nature materials*, 9(9), p.725-9.
- <sup>9</sup> Morton, J.J.L. et al., 2008. Solid-state quantum memory using the <sup>31</sup>P nuclear spin. *Nature*, 455(7216), p.1085-1088.
- <sup>10</sup> Gambarelli, S. 2006, Principes expérimentaux de la RPE, Ecole thématique "RPE : principes et applications"
- <sup>11</sup> Delpoux, O., 2005. *Utilisation du spin électronique pour sonder la matière organique primitive contemporaine de l'apparition des planètes et de la vie : apport de la RPE impulsionnelle*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- <sup>12</sup> Slichter, C.P. 1992, Principles of Magnetic Resonance, Springer Verlag Berlin
- <sup>13</sup> Hahn, E. L. 1950, *Physical Review*, 77, 746
- <sup>14</sup> Gouët, J.-L. Le, 2007-2008. Cours du parcours "Lasers et Matière", Option « Impulsions ultra-brèves et applications » *Transitoires optiques cohérents*, n°3, Laboratoire Aimée Cotton,
- <sup>15</sup> Schweiger, A. and Jeschke, G. 2001, Principles of pulse electron paramagnetic resonance, Oxford University Press.
- <sup>16</sup> Guillot-Noël, O. et al., 2007. Direct observation of rare-earth-host interactions in Er:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. *Physical Review B*, 76(18), p.2-5.
- <sup>17</sup> Davies, E. R. 1974, A new pulse endor technique, *Physics Letters A*, 47, 1, 1-2.
- <sup>18</sup> Mims, W. B. 1965, *Proceedings of the Royal Society London*, 283, 452



# Chapitre 3 : Etude de $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$

---



# 1 Présentation du cristal de Nd : YSO

## 1.1 Introduction

L'orthosilicate d'yttrium,  $Y_2SiO_5$  (YSO), est une matrice bien connue, que ce soit pour des applications aussi diverses que la scintillation<sup>1</sup>, les luminophores<sup>2</sup>, les lasers de puissance<sup>3</sup>, ou dans le cadre de l'information quantique – mise en évidence de différents protocoles de stockage<sup>4,5,6</sup>, lumière arrêtée dans un cristal dopé  $Pr^{3+}$  durant plus d'une seconde<sup>7</sup> (cf. chapitre 1). C'est un matériau facile à croître malgré une température de fusion d'environ 2000°C et commercialement disponible<sup>8</sup>. L'ion  $Nd^{3+}$ , terre rare de configuration  $4f^3$ , est bien connu pour les applications de type laser de puissance<sup>9</sup> et a récemment permis, en tant que centre actif dans un cristal de YSO, de réaliser le premier stockage de photons intriqués<sup>10</sup>. YSO présente aussi le grand avantage d'être une matrice muette quasiment d'un point de vue magnétique, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

L'objectif de l'étude menée sur Nd:YSO était de mieux comprendre les mécanismes de relaxation qui gouvernent l'ion  $Nd^{3+}$  dans ce cristal. Le néodyme étant un ion Kramers, la résonance paramagnétique électronique (RPE, cf. chapitre 2), est une bonne méthode complémentaire des mesures effectuées en optique pour déterminer quelles sont les interactions prépondérantes qui influencent les temps de cohérence du néodyme. Ce chapitre a pour but de présenter les résultats des études spectroscopiques menées sur un cristal de  $Y_2SiO_5$  dopé à 30ppm en néodyme (enrichissement naturel) et de présenter une expérience de stockage cohérent entre niveaux Zeeman et les niveaux hyperfins du néodyme réalisée par ENDOR pulsée.

## 1.2 Présentation du cristal

### L'ion $Nd^{3+}$

Le néodyme est présent à l'état naturel sous 7 isotopes différents répertoriés dans le Tableau 1. Seuls deux d'entre eux présentent un spin nucléaire non nul et donc une structure hyperfine. Ce sont ces deux isotopes qui nous intéresseront lors du transfert de la cohérence électronique vers les niveaux hyperfins.



**Tableau 1 : abondance relative des différents isotopes du néodyme et valeur du spin nucléaire.**

Isotope	Abondance naturelle	Spin nucléaire
$^{142}\text{Nd}$	27.2%	0
$^{143}\text{Nd}$	12.2%	7/2
$^{144}\text{Nd}$	23.8%	0
$^{145}\text{Nd}$	8.3%	7/2
$^{146}\text{Nd}$	17.2%	0
$^{148}\text{Nd}$	5.7%	0
$^{150}\text{Nd}$	5.6%	0

La transition considérée dans notre étude correspond au doublet Zeeman fondamental du niveau de champ cristallin  $^4I_{9/2}$ . Cette transition est observable en RPE car le champ magnétique appliqué permet de lever la dégénérescence entre les niveaux Kramers comme le présente la Figure 1. L'étude de la dynamique de ces niveaux apporte des informations importantes pour une application en tant que mémoire quantique. En effet, pour réaliser le protocole AFC (cf. chapitre 1), il faut que le matériau réponde à plusieurs prérequis. Dans un premier temps, il doit être possible de creuser des trous spectraux et de préserver le contraste suffisamment longtemps dans le niveau Zeeman qui sert de niveau de stockage. De plus, la valeur du temps de cohérence,  $T_2$ , est importante dans le cas où un transfert à lieu vers un niveau Zeeman ou hyperfin pour permettre la réémission à la demande. Les propriétés de relaxation vont être influencés par les phénomènes de diffusion spectrale qui se déroulent dans le niveau Zeeman fondamental. Ainsi une étude de ce niveau améliorera la compréhension globale du système et pourrait nous amener à en améliorer les performances en atténuant, voire en supprimant certaines interactions diminuant l'efficacité de la mémoire.

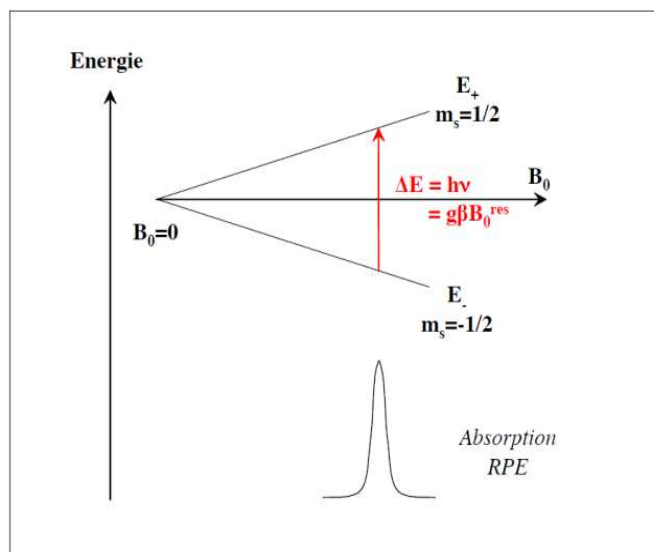


Figure 1 : levée de dégénérescence d'un doublet de Kramers suite à l'application d'un champ magnétique en RPE<sup>11</sup>.

#### La matrice $Y_2SiO_5$

YSO présente deux intérêts majeurs en tant qu'hôte pour l'information quantique :

1/ elle est relativement « muette » d'un point de vue magnétique étant donné que tous ses constituants n'ont qu'un très léger moment magnétique comme indiqué dans le Tableau 2.

2/ L'yttrium a une taille compatible avec les autres terres rares (Tableau 3) ce qui va permettre d'éviter de trop fortes contraintes et/ou modifications de la matrice lors du dopage. Le dopage se fait donc par substitution et non insertion. Ceci permet de garder des transitions optiques fines et d'avoir l'ensemble des ions dans un nombre limité de sites contrairement aux matrices où le dopant peut s'insérer dans de nombreux sites, comme par exemple pour  $LiNbO_3$ <sup>12</sup>.

Tableau 2 : abondance relative et moments magnétiques des constituants de YSO<sup>13</sup>.

Elément	Abondance Naturelle (%)	Spin	Moment Nucléaire ( $\mu_N$ )
<sup>89</sup> Y	100	1/2	-0.137
<sup>29</sup> Si	4.685	1/2	-0.555
<sup>17</sup> O	0.038	5/2	-1.893

**Tableau 3 : rayons ioniques selon Shannon et Prewitt<sup>14</sup> pour une coordination 6.**

Elément	Y <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>
R (Å) – coord. 6	0.892	0.995	0.881

De multiples descriptions de la maille cristalline sont disponibles dans la littérature. Dans ce manuscrit, deux descriptions possibles seront présentées étant donné qu'il n'y a pas de description unique. La première, donnée par Maksimov *et al.*<sup>15</sup>, est la plus communément utilisée pour la description du cristal dans le cadre des études menées sur les propriétés spectroscopiques des ions de terre rare dans YSO<sup>16</sup>. La seconde, plus récente, proposée par Wang *et al.*<sup>17</sup>, décrit YSO comme une matrice de symétrie P21/c et présente une qualité meilleure (il n'est pas possible de clairement trancher pour une structure ou une autre, mais la seconde description reproduit de façon plus satisfaisante le diagramme expérimental). Pour l'ensemble des résultats présentés par la suite, nous utiliserons la description de Maksimov *et al.* afin de pouvoir comparer nos résultats aux travaux déjà publiés.

#### Description de Maksimov et al.

YSO est un cristal monoclinique de symétrie I2/c ( $V=852.6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 64$ ) dont l'axe principal est l'axe b. l'angle entre les axes a et c, nommé  $\beta$ , vaut  $102.65^\circ$ . L'ensemble des valeurs est présenté dans le Tableau 4. Les axes cristallographiques du cristal sont les axes b,  $D_1$  et  $D_2$  qui se trouvent eux dans le plan (ac). Ces axes sont tels que la polarisation d'un faisceau lumineux est conservée si elle se propage selon des directions parallèles à  $D_1$  ou  $D_2$ . L'orientation exacte des axes cristallographiques est présentée en Figure 2. Le cristal a été découpé selon les axes (b,  $D_1$ ,  $D_2$ ). Nous considérerons donc par la suite ce trièdre pour toutes nos expériences.

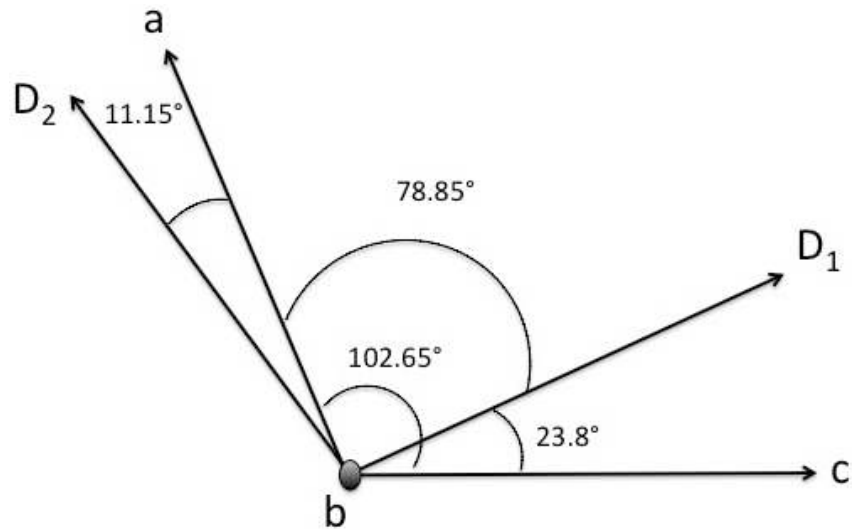


Figure 2 : position des axes cristallographiques  $D_1$  et  $D_2$  par rapport aux axes cristallographiques.

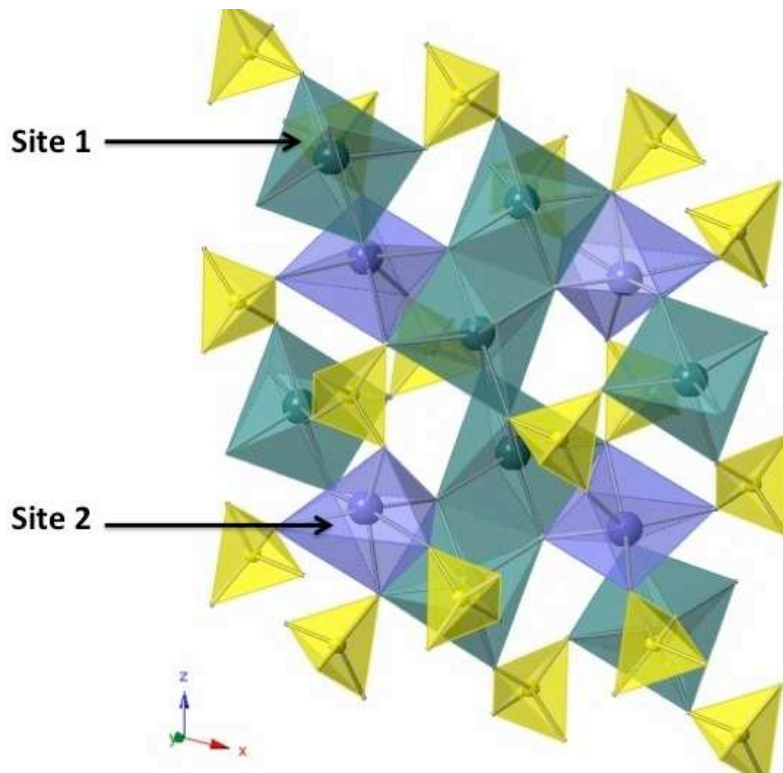


Figure 3 : représentation de la maille YSO selon Maksimov et al. Les polyèdres verts (site 1) et violets (site 2) sont composés d'ions  $Y^{3+}$  ou  $Nd^{3+}$  entourés d'oxygène. Les polyèdres jaunes sont les polyèdres de silicium entouré par les ions oxygène.

Tableau 4 : Valeurs des paramètres de maille selon Maksimov et al.

Paramètre	valeur
a	10.410 Å
b	6.721 Å
c	12.490 Å
$\alpha$	90°
$\beta$	102.65°
$\gamma$	90°

Au niveau structural, l'édifice présente cinq types d'oxygènes. Quatre d'entre eux sont engagés dans un tétraèdre de type [SiO<sub>4</sub>], le cinquième n'étant pas lié au silicium mais participant aux tétraèdres distordus [OY<sub>4</sub>]. C'est la raison pour laquelle YSO est appelé oxyorthosilicate et est couramment écrit Y<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)O. L'ion néodyme occupe deux types de sites, l'un entouré de six oxygènes (Y1) et un autre avec six oxygènes proches et un septième plus éloigné (Y2). Le Tableau 5 présente les distances yttrium-oxygène pour chacun des sites. Des travaux précédents réalisés au laboratoire<sup>1</sup> ont montré que le site 2 est plus large que le site 1. Du fait de la différence de taille entre le néodyme et l'yttrium ( $r_{Nd} > r_Y$ , cf. Tableau 3), le néodyme substituera préférentiellement en site 2 comme présenté dans les travaux de L. Pidol<sup>1</sup>. Les polyèdres de coordination de ces deux sites sont de basse symétrie C<sub>1</sub>, ce qui va considérablement compliquer l'analyse du spectre RPE de l'ion. Enfin, les deux sites sont séparés en deux sous sites, inéquivalents magnétiquement mais reliés entre eux par un axe de symétrie C<sub>2</sub> colinéaire à b. Les deux sous sites sont dégénérés lorsque le champ magnétique appliqué est colinéaire à b et donc perpendiculaire au plan D<sub>1</sub>D<sub>2</sub> ou contenu dans ce plan.

Tableau 5 : distances ion-oxygène pour chacun des sites.

Y1		Y2	
distance à Y <sup>3+</sup>	type	distance à Y <sup>3+</sup>	type
2.23 (0.04)	O <sub>5</sub>	2.15 (0.01)	O <sub>5</sub>
2.24 (0.01)	O <sub>4</sub>	2.26 (0.01)	O <sub>3</sub>
2.26 (0.02)	O <sub>5</sub>	2.307 (0.003)	O <sub>2</sub>
2.2689 (0.0007)	O <sub>1</sub>	2.34 (0.01)	O <sub>2</sub>
2.282 (0.004)	O <sub>4</sub>	2.38 (0.02)	O <sub>1</sub>
2.32 (0.02)	O <sub>2</sub>	2.398 (0.001)	O <sub>5</sub>
>3Å	xx	2.59 (0.03)	O <sub>1</sub>

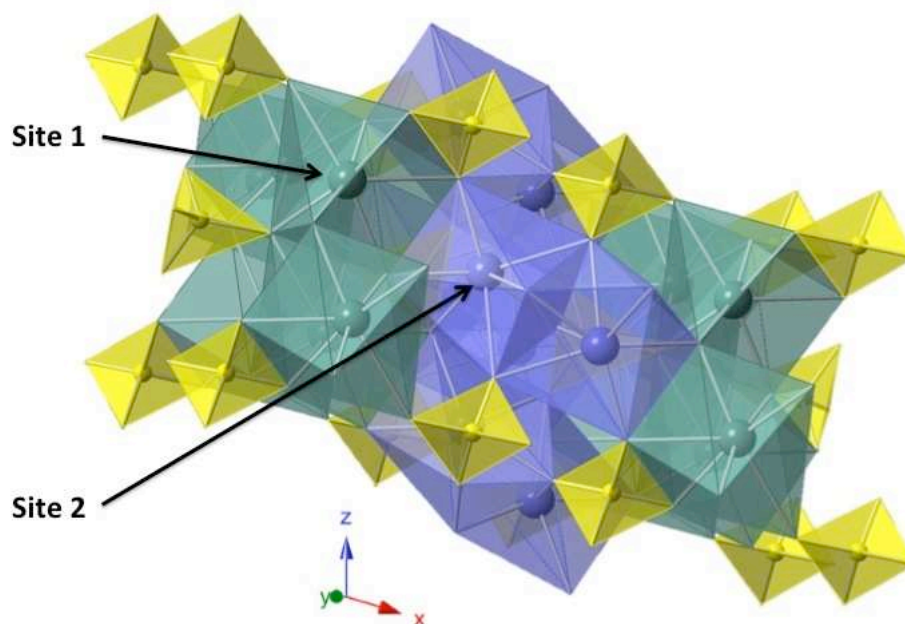
## Description de Wang et al.

YSO est décrit selon une maille monoclinique de symétrie  $P21/c$  ( $V = 397.7 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 32$ ). Les paramètres de mailles sont résumés dans le **Tableau 6**. Le néodyme peut se substituer à l'yttrium dans deux sites différents dont les sept plus proches distances ion-oxygène sont reportées dans le

Tableau 7. Nous pouvons remarquer que le site 2 présente le plus grand volume dans cette description. Etant donné la différence de rayon ionique entre l'yttrium et le néodyme ( $0.892 \text{ \AA}$  par rapport à  $0.995 \text{ \AA}$  respectivement), nous pouvons conclure que  $Nd^{3+}$  occupera préférentiellement le site 2 de cette description. Notons que le site 1 de la description de Maksimov *et al.* correspond au site 1 de pour Wang *et al.* malgré des différences dans les distances yttrium-oxygène. L'agencement des deux sites est présenté en Figure 4.

**Tableau 6 : valeur des paramètres de maille selon Wang et al.**

Paramètre	valeur
a	9.013 $\text{\AA}$
b	6.928 $\text{\AA}$
c	6.642 $\text{\AA}$
$\alpha$	90°
$\beta$	106.68°
$\gamma$	90°



**Figure 4 : représentation de la maille de YSO dans l'espace selon Wang *et al.*<sup>17</sup>**

**Tableau 7 : distances ion-oxygène pour chacun des sites.**

Y1		Y2	
distance à Y <sup>3+</sup>	type	distance à Y <sup>3+</sup>	type
2.19 (0.02)	01	2.23 (0.01)	05
2.23 (0.02)	05	2.29 (0.01)	05
2.24 (0.02)	04	2.34 (0.01)	05
2.39 (0.01)	01	2.34 (0.01)	03
2.45 (0.01)	02	2.42 (0.01)	01
2.45 (0.01)	02	2.54 (0.01)	03
2.556 (0.008)	04	2.55 (0.01)	03

En comparant les deux descriptions, nous pouvons voir que le néodyme peut se répartir dans deux sites, quelle que soit la description adoptée, un site que nous appellerons site 1 correspondant à celui présentant le plus grand volume disponible pour l'ion et le second site, le site 2, relié au premier par un axe de symétrie C<sub>2</sub>, présentant un volume plus faible. Etant donné la différence de taille entre le néodyme et l'yttrium (0.995 Å par rapport à 0.892 Å respectivement), le néodyme substituera préférentiellement en site 1. Cette convention est motivée par le fait que de nombreux articles d'optique déjà parus ont arbitrairement désigné par « site 1 » le site ayant le plus grand volume.

Toutes les expériences présentées par la suite ont donc été menées sur un cristal d'1 mm<sup>3</sup> découpé selon les axes b, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> dopé à 30ppm en néodyme (enrichissement naturel) provenant de Scientific Materials. Nous avons commencé la caractérisation du matériau par la détermination précise de la dépendance du facteur *g* et des temps de relaxation de l'ion néodyme par rapport champ magnétique externe.

## 2 Etude de la sensibilité au champ magnétique de l'ion $Nd^{3+}$ par RPE continue

Nous l'avons vu plus haut, l'ion néodyme est dans un site de très basse symétrie  $C_1$ . Quatre types d'effets sont dus aux basses symétries<sup>18</sup> et vont considérablement compliquer l'étude des propriétés du cristal :

- les facteurs  $g$  associés à différents doublets de Kramers ne sont en général pas colinéaires.
- Les axes principaux des matrices  $A$  et  $g$  ne sont pas colinéaires.
- Dans les variations angulaires du spectre RPE, il n'y a qu'une symétrie de  $180^\circ$ .
- Il apparaît des transitions interdites à  $\Delta m_l = \pm 1$  dues aux hamiltoniens hyperfin, quadrupolaire et Zeeman nucléaire. Des transitions à  $\Delta m_l = \pm 2$  peuvent aussi apparaître sous l'effet des hamiltoniens quadrupolaire et Zeeman nucléaire (Figure 5).

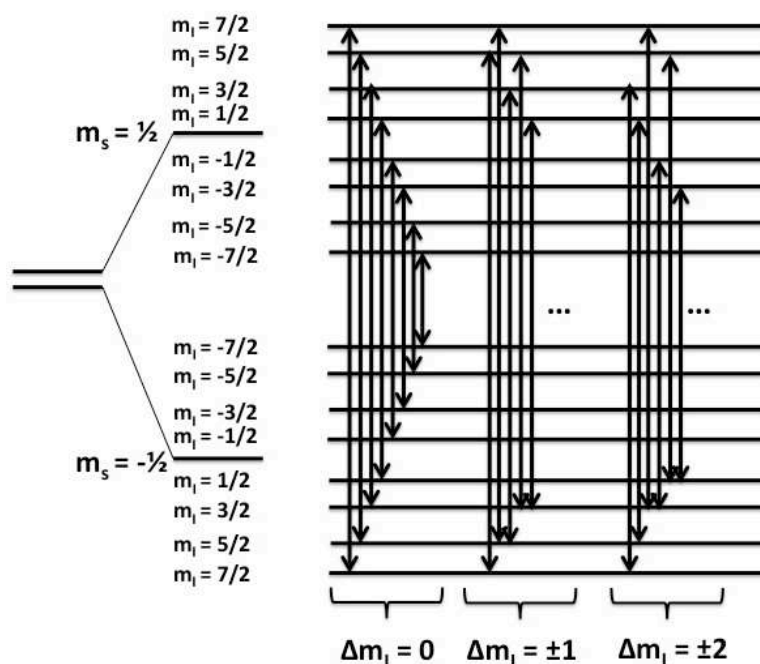


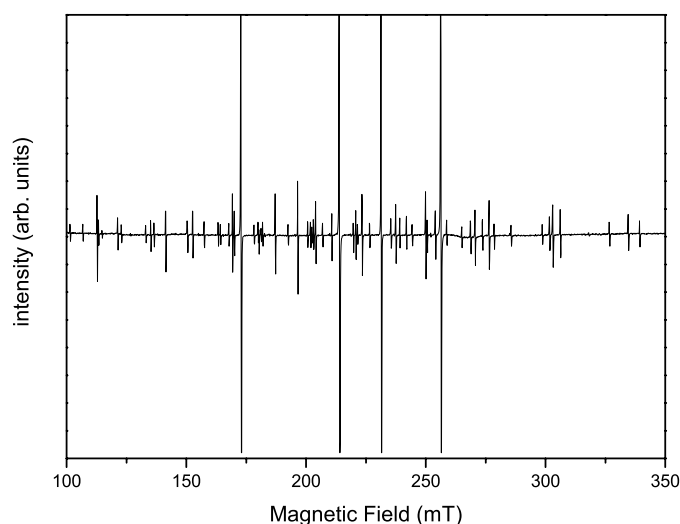
Figure 5 : diagramme de niveaux d'énergie de l'ion  $Nd^{3+}$  sondé par RPE. Seule une partie des transitions interdites est représentée.

Etant donné la basse symétrie du site où se trouve l'ion  $Nd^{3+}$ , il a donc été nécessaire de déterminer le facteur  $g$  dans les trois plans de l'espace :  $(bD_1)$ ,



( $bD_2$ ) et ( $D_1D_2$ ). Pour chaque plan, la variation angulaire de la position des quatre raies Zeeman a été relevée avec un pas de  $5^\circ$ . La Figure 6 donne l'allure typique d'un spectre de RPE continue de Nd :YSO à 5K. Les transitions Zeeman, qui sont les transitions les plus intenses et très fines ( $\approx 0.1$  mT - 1 mT ou 3-30 MHz selon l'orientation) et entourées de très nombreuses transitions hyperfines. En théorie, nous devrions observer au moins  $2 \times 2 \times 2 \times 8$  (2 sites  $\times$  2 sous-sites  $\times$  2 isotopes  $\times$  8 transitions à  $\Delta M_s=0$ ) transitions hyperfines. Un relevé à la main montre qu'il y a plus de 64 transitions, ce qui implique que nous observons aussi des transitions quadrupolaires ou interdites. Du fait du très grand nombre de transitions hyperfines, de l'impossibilité de déterminer à quel isotope elles appartiennent, de discriminer transitions hyperfines et quadrupolaires, nous nous sommes focalisés sur les niveaux Zeeman. Quelques expériences sur les niveaux hyperfins seront néanmoins présentées par la suite. Les résultats des variations angulaires sont reportées dans la Figure 7 a, b et c. Les variations ont été faites dans les trois plans  $bD_1$ ,  $bD_2$  et  $D_1D_2$  à l'aide d'un goniomètre automatique et un pas de  $5^\circ$ .

*Il est important de noter ici que le cristal présentait une légère désorientation qui nous a empêché d'être parfaitement aligné dans le plan ( $D_1D_2$ ). De fait, nous avons toujours observé quatre transitions. Néanmoins, pour faciliter la lecture et l'identification des plans, seules deux transitions Zeeman (une par site) seront reportées par la suite pour le plan ( $D_1D_2$ ).*



**Figure 6 : spectre de RPE continue de Nd : YSO à 5K dans le plan  $bD_1$ . Modulation en amplitude de 3 Gauss, P = 0.2 mW, 8192 points.**

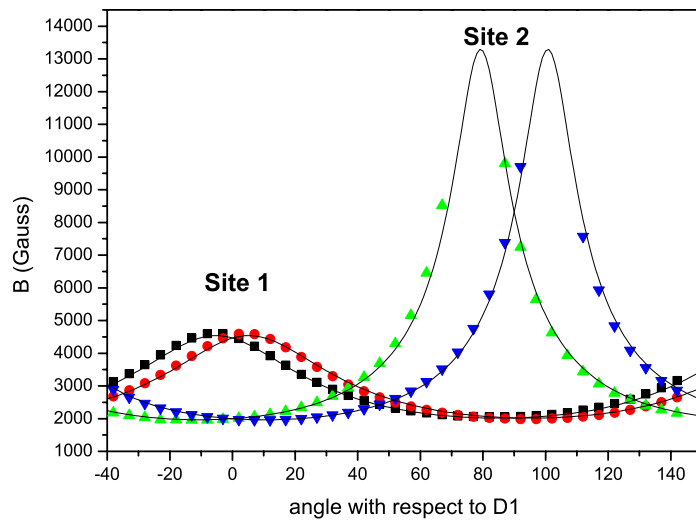


figure a : plan  $bD_1$ .

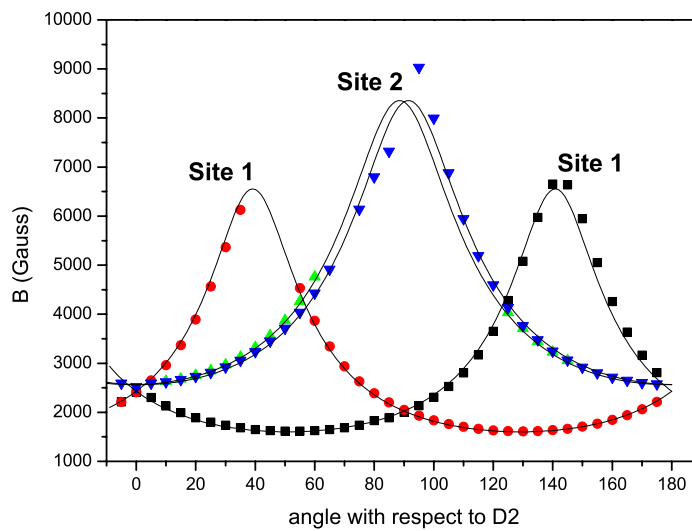


figure b : plan  $bD_2$ .

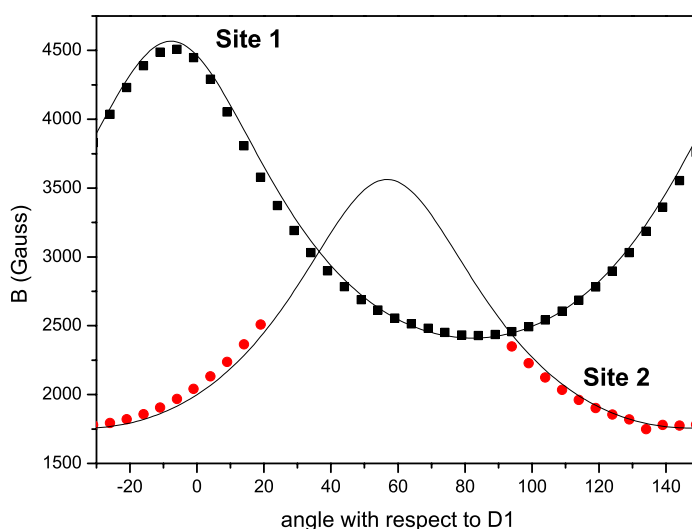


figure c : plan  $D_1D_2$ .

Figure 7 a,b,c : tracé des variations angulaires de la position des raies Zeeman. Les points représentent les données expérimentales, les lignes sont les résultats des simulations numériques. L'absence de points expérimentaux pour la figure c entre 20 et 90° vient du fait que les transitions Zeeman du site 2 ont une intensité égale à celle des transitions hyperfines et qu'il peut y avoir un recouvrement entre ces deux types de transitions pour certaines orientations.

Il n'existe pas de méthode simple permettant de déterminer le facteur  $g$  à partir des données expérimentales. La méthode que nous avons utilisée pour ce travail est décrite par Mabbs et Collison<sup>19</sup> et consiste à tracer, pour chaque plan,  $g^2$  (obtenu par l'égalité :  $\Delta E = g\beta B$ ) en fonction de l'angle par rapport aux axes  $b$ ,  $D_1$  et  $D_2$ . Ceci nous permet de remonter aux éléments de matrice de  $g^2$  comme l'indique l'Équation 1. En effet, pour un plan (ij) quelconque, la simulation numérique de  $g^2$  permet de déterminer les éléments de matrice  $g_{ii}^2$ ,  $g_{jj}^2$  et  $g_{ij}^2$ .

$$\text{Équation 1 } g^2(\theta) = g_{ii}^2 \cos^2(\theta) + g_{jj}^2 \sin^2(\theta) + 2g_{ij}^2 \cos(\theta)\sin(\theta)$$

Etant donné que  $g$  et  $g^2$  partagent les mêmes matrices de passage et les mêmes vecteurs propres<sup>†</sup>, il est possible de déterminer complètement  $g$  à partir de  $g^2$  (les signes restent indéterminés). La forme générale de la matrice  $g^2$  est

<sup>†</sup> Soit  $g'$  la matrice de transformation telle que  $g' = P^{-1}gP$   
 $g'^2 = {}^t g' g = {}^t (P^{-1}gP)(P^{-1}gP) = {}^t P^t g^t P^{-1} P^{-1} g P$   
 Or  $P$  étant une matrice de passage :  ${}^t P = P^{-1}$   
 On a donc  $g'^2 = {}^t P^t g g P = {}^t P g^2 P$

donnée en Équation 2. Nous pouvons voir que certains éléments non diagonaux de la matrice peuvent être soit négatifs, soit positifs. Ceci vient du fait qu'il est très difficile d'identifier le sens de rotation du cristal – horaire ou antihoraire – lors d'une expérience de RPE. Ceci implique qu'il n'est pas possible de déterminer autre chose que la valeur absolue des éléments de matrice. Il devrait a priori y avoir huit matrices de  $g^2$  possibles, néanmoins Schonland<sup>20</sup> a montré qu'il est possible de se limiter à deux groupes de matrices telles que présentées en Équation 2 donnant chacun quatre orientations possibles (pour chaque groupe, 4 orientations différentes d'axes principaux du tenseur  $g$  sont possibles). Il faut normalement effectuer des caractérisations supplémentaires (diffraction des rayons X, qui permettent d'identifier l'orientation des axes du cristal) pour clairement identifier le bon jeu d'angles (et ainsi déterminer le signe de  $g_{jk}$ ). Dans notre cas, pourtant, il s'avère que ces caractérisations n'ont pas été nécessaire car, pour chaque site, seule une matrice de passage sur quatre avait un déterminant égal à 1. Toutes les autres avaient leur déterminant égal à -1 ce qui, par définition, ne correspond pas à une matrice de passage.

$$\text{Équation 2 : } g^2 = \begin{pmatrix} g_{ii}^2 & g_{ij}^2 & g_{ik}^2 \\ g_{ji}^2 & g_{jj}^2 & \pm g_{jk}^2 \\ g_{ki}^2 & \pm g_{kj}^2 & g_{kk}^2 \end{pmatrix}$$

Une fois les bons angles d'Euler déterminés, il est possible de déterminer complètement le tenseur  $g$  étant donné que  $g^2$  et  $g$  partagent les mêmes matrices de passage et que les valeurs propres de  $g$  sont les racines carrées de celles de  $g^2$ . Nous sommes par contre face à un nouveau dilemme étant donné qu'à chaque valeur propre de  $g^2$  correspondent deux valeurs propres de  $g$  possibles. La méthode permettant de résoudre ce problème a été développée par O. Guillot-Noël et consiste à recalculer le champ résonnant pour chaque tenseur  $g$  donné (donc pour chacun des angles d'Euler  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) et à le comparer aux valeurs expérimentales. Cette méthode permet aussi un affinement des données pour un résultat plus précis. La Figure 7 montre le bon accord entre valeurs expérimentales et calculées. Les valeurs principales du tenseur  $g$  et les angles d'Euler sont quand à eux présentés dans les Tableau 8 et Tableau 9 respectivement. Une comparaison est aussi présentée avec les valeurs obtenues

par O. Guillot-Noël *et al.*<sup>21</sup> pour Er : YSO. Les tenseurs  $g$  complets pour le site 1 et le site 2 sont, quand à eux, présentés en Équation 3.

Notons que cette étude a permis une détermination *précise* du tenseur  $g$  ce qui est différent d'une détermination *juste*. En effet, étant donné la désorientation partielle du cristal, les valeurs du tenseur  $g$  contiennent une erreur intrinsèque systématique qui n'est pas quantifiable en l'état actuel de nos connaissances sur le matériau. Néanmoins, les études menées sur le cristal nous permettent de l'estimer à environ un degré.

**Tableau 8 : valeurs principales des facteurs  $g$  de  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  dans YSO.**

$g$	$\text{Nd}^{3+}$		$\text{Er}^{3+ 21}$	
	Site 1	Site 2	Site 1	Site 2
$g_x$	-1.47	0.00(5)	0.00(5)	0.55
$g_y$	-1.02	1.99	1.79	1.70
$g_z$	4.20	3.83	14.83	15.54

**Tableau 9 : valeurs des angles d'Euler entre le repère  $(b, D_1, D_2)$  et  $(X, Y, Z)$ , les axes principaux de chaque tenseur.**

angle	$\text{Nd}^{3+}$		$\text{Er}^{3+ 21}$	
	Site 1	Site 2	Site 1	Site 2
$\alpha$	-98.43	-0.34	207	261
$\beta$	39.34	1.45	53	100
$\gamma$	96.41	0.56	247	103

**Équation 3**

$$g_1 = \begin{pmatrix} -1.44 & 0.23 & 0.32 \\ 0.23 & 1.05 & 2.54 \\ 0.32 & 2.54 & 2.09 \end{pmatrix}_{b,D_1,D_2} \quad g_2 = \begin{pmatrix} 3.14 & -0.94 & -0.69 \\ -0.94 & 2.42 & -0.30 \\ -0.69 & -0.30 & 0.27 \end{pmatrix}_{b,D_1,D_2}$$

La comparaison entre le néodyme et l'erbium permet de mettre en lumière le fait que le néodyme a un facteur  $g_{max}$  plus faible que l'erbium. Nous pouvons d'ores et déjà avancer deux hypothèses sur l'interaction entre le néodyme et son environnement:

- 1/ du fait de son plus faible facteur  $g$ , le néodyme est moins sensible aux fluctuations magnétiques de son environnement que ne l'est l'erbium.

2/ Le *frozen-core*<sup>22,23</sup> induit par le néodyme sera moins important que celui induit par l'erbium ce qui signifie paradoxalement qu'il interagira avec plus d'yttrium de la matrice que l'erbium. Le *frozen-core* est le résultat de l'interaction magnétostatique entre un dopant et les ions de la matrice. Lorsqu'un dopant est introduit, il modifie le champ magnétique local des ions de la matrice les plus proches. Ceux-ci se retrouvent donc découplés des autres ions de la matrice par un décalage de leur fréquence de résonance. Leur taux de flip sera alors plus faible que celui des autres ions, tout ce passe comme s'ils avaient été gelés, d'où l'utilisation du terme *frozen-core*.

Afin de tester ces hypothèses nous avons mené une étude de la relaxation de l'ion néodyme dans la matrice YSO et plus précisément des différents mécanismes et sources de la diffusion spectrale.

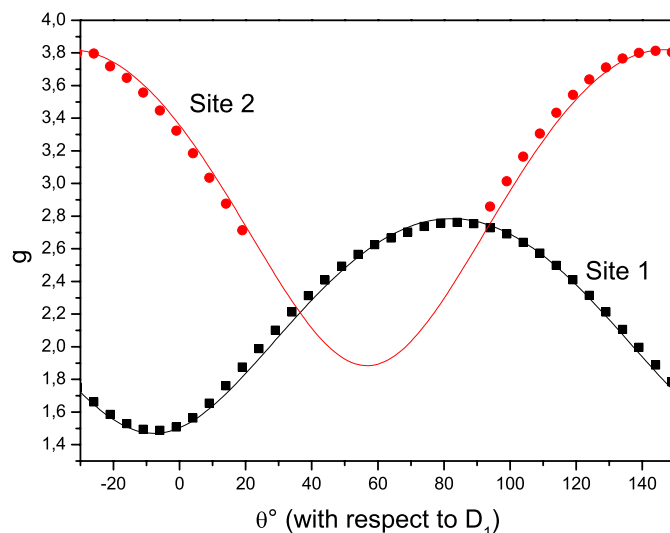


Figure 8 : variation du facteur  $g$  du site 1 et du site 2 dans le plan  $D_1D_2$ .  $\theta=0^\circ$  correspond à un champ magnétique colinéaire à  $D_1$ . Les points sont les valeurs expérimentales, les lignes sont le résultat des simulations numériques. Les raisons de l'absence de points expérimentaux entre  $20$  et  $90^\circ$  pour le site 2 sont identiques à celles de la Figure 7.

### 3 Etude de la dynamique de $\text{Nd}^{3+}$ dans la matrice $\text{Y}_2\text{SiO}_5$

*Remarques préliminaires aux études en RPE pulsée :*

1/ le site 2 n'était pas observable par RPE pulsée. Deux raisons peuvent être avancées : soit le nombre de spins dans ce site était trop faible, soit la dynamique de relaxation était trop rapide pour le spectromètre ( $T_2$  inférieur au temps mort du

spectromètre, dans notre cas 72ns) même si cette seconde hypothèse est très peu probable.

2/ Les températures données dans l'ensemble du tableau n'ont pas été obtenues par lecture directe sur le contrôleur de température. En effet, celui-ci présentait un problème de référence (contrôleur à référence externe dans un bain d'azote liquide avec une marge d'erreur sur la température pouvant atteindre 3K) et affichait des températures largement inférieures à 4K lorsque l'échantillon était dans le bain d'hélium. Nous avons donc créé une courbe de calibration pour déterminer la température de travail. Cette courbe a été obtenue en portant sur la même figure les valeurs de  $T_1$  obtenues à Lille (avec le contrôleur à référence externe) et celles obtenues au CAESR à Oxford (contrôleur à référence interne avec une précision bien plus grande). Nous avons ensuite effectué un décalage, constant (2.7K), sur les températures relevées à Lille pour obtenir des valeurs acceptables. La Figure 9 présente cet abaque. Notons qu'à 1.8K, la valeur de  $T_1$  (1s) est une borne inférieure car le déclin était si long que nous n'avons pas pu l'enregistrer dans son ensemble.

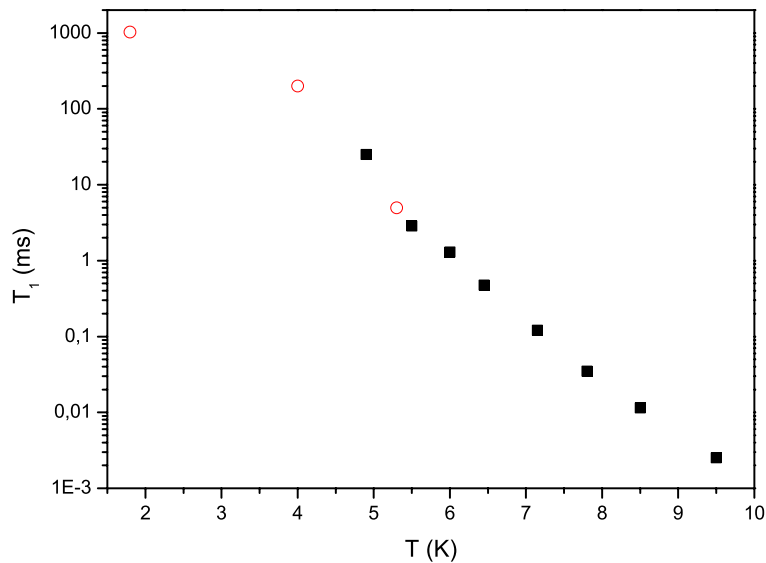


Figure 9 :  $T_1$  obtenu par *inversion-recovery* (cf. chapitre 2) en fonction de la température pour la transition à  $g = 1.5$ . Les carrés noirs ont été obtenus à Lille, les cercles rouges sont les résultats d'expériences menées à très basse température à Oxford. Cette courbe sert de droite de référence pour la température.  $\pi/2 : 16\text{ns}$ ,  $\pi : 36\text{ns}$ .

Cette étude a pour but d'améliorer la compréhension des phénomènes de relaxation pour rendre le stockage de l'information quantique plus performant, par exemple le protocole d'AFC<sup>6</sup>. De plus étant donné que seul le plan ( $D_1D_2$ )

présente un intérêt en optique car l'absorption y est la plus forte, nous nous sommes limités à l'étude de ce plan en RPE pulsée.

La Figure 10 présente les niveaux Zeeman utilisés pour l'AFC. Le peigne de fréquence est réalisé entre le niveau  ${}^4I_{9/2}(0)$  et le niveau  ${}^4F_{3/2}(0)$  à 883 nm. On peut s'attendre à ce que la largeur d'un trou spectral creusé dans cette transition soit impacté par les temps de cohérence du doublet Kramers fondamental. En effet, pour que les trous spectraux aient un temps de vie optimum, il faut que lorsque les ions de l'état excité  ${}^4F_{3/2}(0)$  relaxent vers les différents états fondamentaux, le retour vers l'état  ${}^4I_{9/2}(0)$  par thermalisation se fasse le plus lentement possible. La RPE pulsée permet justement d'étudier les temps de vie de population de ces niveaux. Il est aussi possible d'étudier les différents phénomènes qui impactent la cohérence dans le matériau dans le cas où l'on envisagerait un 3<sup>ème</sup> niveau pour la réémission à la demande du photon pour le protocole AFC (cf. introduction générale). Dans un premier temps nous avons essayé de trouver une orientation du champ magnétique permettant de maximiser les temps de cohérence puis nous avons voulu analyser les sources de la diffusion spectrale.

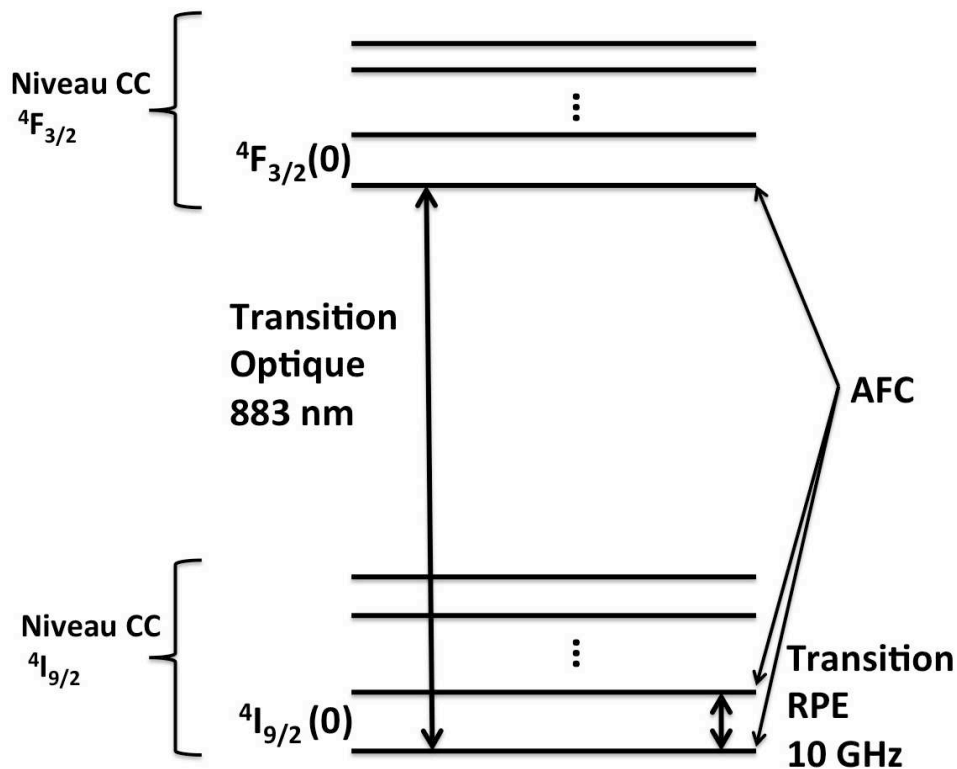


Figure 10 : schéma des niveaux d'énergie de champ cristallin utilisés dans les protocoles de stockage quantique.



### 3.1 Introduction aux sources de perturbations

Une fois inséré dans la matrice, l'ion de terre rare est soumis à de nombreuses interactions avec son environnement. Celles-ci peuvent aussi bien influencer le temps de vie des populations en accélérant la relaxation des ions placés dans l'état excité, ce qui est dommageable lorsque l'on cherche à obtenir des trous spectraux à longue durée de vie, mais aussi la durée pendant laquelle l'état de superposition sera conservé, ce qui va diminuer le temps de stockage maximum de notre système.

**Tableau 10 : résumé des trois grandes sources perturbant l'ion néodyme, leur type, le paramètre pertinent les caractérisant et le temps caractéristique impacté par chaque interaction.**

Ion étudié	Nd <sup>3+</sup>		
	Phonons	Nd - Nd	Autres ions de la matrice
Interaction magnétique ?	non	oui	oui
Paramètre influencé	$\Gamma_0$	R	R
Temps caractéristique	$T_1$	$T_1, T_2$	$T_1, T_2$

Une des sources les plus importantes de perturbation est la matrice au sein de laquelle l'ion est inséré. En effet, ce dernier peut subir l'influence des autres ions constituant la matrice, des phonons ou des défauts structuraux (lacunes, dislocations, etc.) qui vont chacun influencer soit le temps de vie de population,  $T_1$ , soit le temps de cohérence,  $T_2$  (cf. chapitre 1). Le Tableau 10 présente, de façon synthétique, les trois grandes sources de perturbations et leur effet sur les temps caractéristiques. Du fait de la nature changeante de l'environnement magnétique, des perturbations dépendantes du temps vont continuellement modifier la fréquence de transition de chaque ion. Après un certain temps, l'accumulation de ces décalages en fréquence fait que la fréquence de chaque ion aura parcouru une marche aléatoire. On peut aussi dire qu'elle aura « diffusé » sur une partie du domaine fréquentiel. Lorsque cette « diffusion spectrale » est moyennée sur l'ensemble des ions étudiés, un paquet homogène d'ions ayant une largeur de transition initiale  $\Gamma_h$  voit sa largeur de transition augmenter pour atteindre une distribution en fréquence qui est déterminée par les mécanismes responsables de la diffusion spectrale.

Thomas Böttger<sup>22</sup> a réalisé une importante synthèse de la vaste littérature qui existe sur les phénomènes de diffusion spectrale<sup>24,25,26,27</sup>. Selon ses

travaux quatre phénomènes principaux influent sur le taux de flip d'un ion Kramers. Les trois premiers sont généralement regroupés sous le terme de relaxation spin-réseau :

- l'absorption d'un phonon via le couplage avec la matrice, ou processus direct à un phonon ;
- la diffusion Raman, diffusion inélastique à deux phonons (cf. chapitre 1);
- la diffusion Orbach, où l'ion est promu dans un niveau inférieur du champ cristallin par l'absorption d'un phonon puis voit son état de spin modifié par la réémission d'un phonon différent (cf. chapitre 1) ;
- le *flip-flop* (échange d'état de spin) avec les spins résonants.

Dans le cas où la source principale de diffusion spectrale est l'interaction magnétique entre ions de terre rare, ces quatre contributions au taux de flip total de l'ion,  $R(B,T)$  s'écrivent de la forme suivante :

**Équation 4 :**

$$R(B,T) = \alpha_D g_{env}^3 B^5 \coth\left(\frac{g_{env} \mu_B B}{2kT}\right) + \alpha_R T^9 + \alpha_O \left[ \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right) \right]^{-1} + \alpha_{ff} \frac{g_{env}^4 n_{env}^2}{\Gamma_S} \operatorname{sech}^2\left(\frac{g_{env} \mu_B B}{2kT}\right)$$

Le premier terme représente le processus direct.  $\alpha_D$  est une constante, généralement anisotrope, qui caractérise la force du couplage spin-réseau.  $g_{env}$  est le facteur  $g$  moyen des spins de l'environnement qui basculent et de ce fait induisent un déphasage pour l'ion étudié.

Le second terme représente la diffusion Raman,  $\alpha_R$  caractérise la force du couplage.

Le troisième terme correspond à la diffusion Orbach,  $\alpha_O$  est le coefficient qui quantifie la force du couplage,  $\Delta$  est l'énergie du niveau de champ cristallin mis en jeu.

Le dernier terme, quand à lui, représente le *flip-flop*.  $\Gamma_S$  est la largeur inhomogène de la transition Raman,  $\alpha_{ff}$  est une constante qui dépend de la structure cristalline et de la forme de la raie (Gaussienne, Laurentzienne ou Mixte) et  $n_{env}$  correspond à la concentration des moments magnétiques perturbant l'ion étudié. Il n'est pas aisé de déterminer les effets des différents facteurs sur le taux de basculement en fonction de la température ou du champ

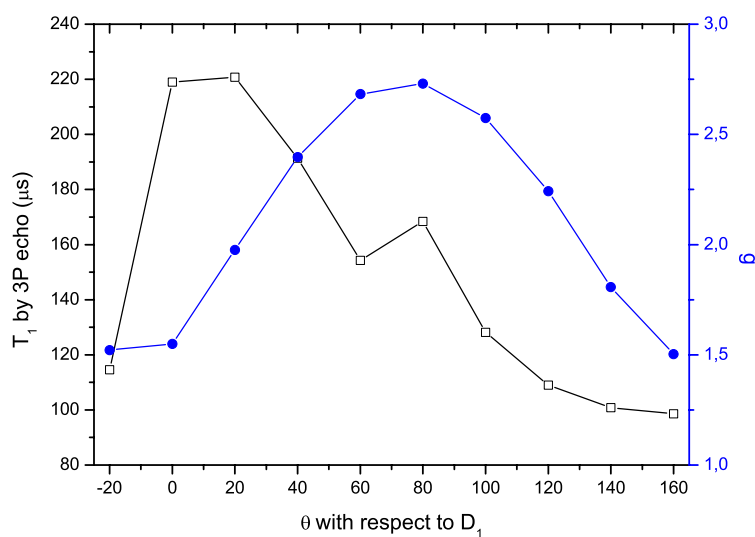
magnétique appliqué avec la formule analytique de l'équation. Nous avons réalisé une étude du poids des différents facteurs en partie 3.3.2

Une autre source possible de modification des temps de vie de population et de cohérence est l'interaction avec le champ magnétique. Le champ magnétique va influencer les différents temps caractéristiques par deux mécanismes. Le premier est une conséquence directe de l'effet Zeeman électronique : plus l'intensité du champ magnétique est importante, plus l'écartement entre les différents niveaux d'énergie sera important et moins ceux-ci interagissent entre eux du fait du dépeuplement du niveau supérieur. Le second effet est la conséquence de l'interaction entre un dipôle magnétique et le champ magnétique. L'application d'un champ magnétique a en effet tendance à aligner ce dipôle selon la direction du champ, ce qui va avoir pour conséquence de modifier le taux de basculement des spins et donc le bruit ambiant responsable à la fois de la perte de cohérence des ions mais aussi de la relaxation forcée. Cet alignement est d'autant plus efficace que l'intensité du champ magnétique appliqué est grande. De plus, il existe certaines orientations particulièrement favorables pour l'amélioration des propriétés de relaxation. Nous pouvons donc voir que l'application d'un champ magnétique pour les ions de Kramers en améliore les propriétés de cohérence.

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus lors des différentes études en RPE impulsionnelle sur le cristal de Nd : YSO.

### **3.2 Anisotropie des temps de relaxation**

Nous avons, dans un premier temps, étudié le comportement du  $T_1$  (cf. chapitre 1) en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport à l'axe  $D_1$ . Cette expérience a été menée à 7K. En effet, nous ne désirions pas mesurer les  $T_1$  les plus élevés (cf. Figure 9 pour  $T_1$  plus longs) mais vérifier s'il existe une orientation favorable. La Figure 11 présente la valeur du temps de relaxation spin-reseau,  $T_1$ , et de  $g$  pour une fréquence de 9.7 GHz.



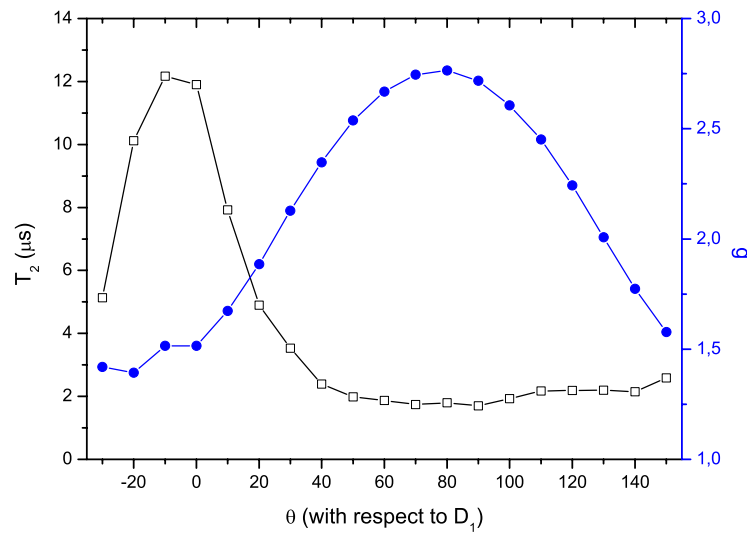
**Figure 11 : évolution du temps de vie de population et du facteur  $g$  en fonction de l'angle entre l'axe  $D_1$  et le champ magnétique.  $T_1$  obtenu par écho stimulé, fréquence de la diode 9.7 GHz, durée du pulse  $\pi/2$  : 16ns,  $\pi$  : 36ns. Les carrés noirs correspondent au  $T_1$  et les disques bleus au facteur  $g$ .**

Nous pouvons voir que les valeurs que  $T_1$  passe par un maximum pour un champ  $B$  faisant un angle quasi nul avec l'axe  $D_1$  ( $0-20^\circ$ ) et décroît ensuite très rapidement pour rester à une valeur de 50% de  $T_{1,max}$ . Dans le cas du  $T_2$  (cf. chapitre 1 et 2), nous observons un comportement similaire (Figure 12);  $T_2$  atteint la valeur de  $12\mu s$  (à 5K) pour un champ magnétique faisant un angle compris entre  $-10$  et  $0^\circ$  avec l'axe  $D_1$ . Deux hypothèses sont possibles pour expliquer ces résultats :

- soit  $D_1$  représente un axe particulier au niveau structural (absence de liaison, orbitales particulièrement peu étendues dans cette direction, etc.),
- soit ce phénomène est relié à la valeur du facteur  $g$ , qui atteint un minimum dans cette direction.

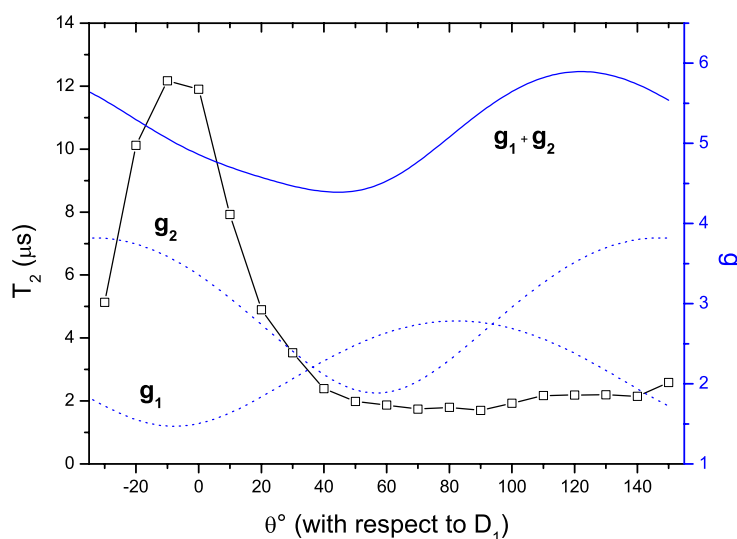
En l'état actuel des connaissances, il ne semblerait pas que  $D_1$  présente une quelconque particularité au niveau structural, d'autant plus que les orbitales  $f$  sont par principe peu sensibles à l'environnement. Notons que quelle que soit la source de cette anisotropie, il faut prendre en compte l'effet de la diffusion spectrale qui elle aussi intervient dans les phénomènes de perte de cohérence ( $T_2$ ).

Pour ce qui est du tenseur  $g$ , il convient de réaliser la même démarche que Sun *et al.*<sup>28</sup> pour étudier l'influence de celui-ci sur les temps de relaxation.



**Figure 12 :** variation du  $T_2$  et du facteur  $g$  en fonction de l'angle entre le champ magnétique et l'axe  $D_1$  à 5K. Expérience menée à 5K, fréquence de la diode 9.7 GHz, durée du pulse  $\pi/2$  : 16ns,  $\pi$  : 32ns. Les carrés noirs correspondent au  $T_2$  et les disques bleus au facteur  $g$ .

La Figure 13 présente à la fois la variation du facteur  $g$  du site 1, du site 2 mais aussi la somme  $g_1 + g_2$  et  $T_2$  en fonction de l'angle entre le champ magnétique et l'axe  $D_1$ . Selon Sun *et al.*<sup>28</sup>, qui a réalisé une étude sur la transition optique de l'erbium dans YSO, il est important de prendre en compte l'influence du site 2 car le  $T_{2,\text{max}}$  optique est atteint non pas lorsque  $g_1$  est maximum mais dans le cas où la somme  $g_1 + g_2$  (à la fois pour les niveaux fondamentaux et pour les niveaux excités étant donné que les 4 niveaux Zeeman sont considérés) est maximisée. En effet, dans le cas de la transition optique, lorsque les deux facteurs  $g$  atteignent une valeur maximale, l'écartement des niveaux d'énergie par effet Zeeman est maximum et l'interaction que les ions peuvent avoir entre eux est alors minimale, ce qui augmente d'autant plus les propriétés de cohérence et les temps de vie de population de l'ion.



**Figure 13 :** en bleu en pointillés : variation des facteurs  $g$  des deux sites et de la somme  $g_1 + g_2$  (train plein) en fonction de l'angle entre le champ magnétique et l'axe  $D_1$ . Les carrés noirs présentent la variation de  $T_2$  en fonction de l'angle entre le champ magnétique et l'axe  $D_1$ .

Contrairement à ce qui a été montré dans le cas de l'erbium, il semblerait que, dans notre cas, seule la variation de  $g_1$  ait une influence sur  $T_2$ . En effet, lorsque l'on compare la variation de la somme  $g_1 + g_2$  avec celle de  $T_2$ , nous pouvons voir que les extrema ne sont pas atteints pour les mêmes positions angulaires. Ceci peut s'expliquer par le fait que, comme nous avons pu le voir précédemment (cf. 1.2), le rayon ionique du néodyme est bien plus grand que celui de l'yttrium. Or, étant donné que les deux sites cristallographiques ne sont pas équivalents en taille, le néodyme substitue préférentiellement  $\text{Y}^{3+}$  dans le site 1 plutôt que dans le site 2. Bien que le site 2 ait en moyenne un facteur  $g$  plus important que le site 1 - ce qui signifie que tout basculement de spin dans le site 2 induira une modification plus importante de l'environnement magnétique qu'un flip d'un spin du site 1 - nous pouvons avancer que leur nombre est trop faible pour influencer, de façon significative, la relaxation du site 1. Il ne nous reste plus maintenant qu'à expliquer pourquoi dans le cas de Sun (cas n°1) il fallait maximiser les facteurs  $g$  et que nous avons pu voir ici (cas n°2) que c'est en travaillant à  $g$  minimum que les temps de relaxation sont les meilleurs. Dans le cas n°1, quatre niveaux de l'erbium sont à considérer  $f$ ,  $e$ ,  $p_1$ ,  $p_2$  qui sont respectivement les niveaux adressés par l'impulsion laser ( $f$  niveau fondamental du doublet de plus basse énergie,  $e$  niveau fondamental du doublet excité) et des niveaux perturbateurs ( $p_1$  pour le doublet fondamental,  $p_2$  pour le doublet excité)

comme présenté en Figure 14. Lorsque l'ensemble des facteurs  $g$  sont maximisés, deux phénomènes ont lieu : d'une part, les niveaux  $p_1$  et  $p_2$  sont écartés des niveaux  $f$  et  $e$  qui sont les niveaux de travail. Les niveaux  $f$  et  $e$  sont donc moins influencés par les phénomènes qui peuvent se produire sur les niveaux  $p_1$  et  $p_2$  dans le cas où ces derniers n'auraient pas été correctement vidés. De plus, étant donné que les facteurs  $g$  sont maximum, le *frozen-core* induit par l'erbium, à savoir le découplage des yttrium les plus proches avec les yttriums du bulk (par bulk, nous entendons les yttriums non influencés par le dopant) du fait de la forte interaction entre l'yttrium et l'erbium, est lui aussi maximum. Cela signifie que, dans cette configuration, les plus proches yttriums sont le moins influencés par les flips des ions yttrium du bulk. Nous nous retrouvons donc dans une situation où les niveaux de travail ne sont ni perturbés par les niveaux excités, ni par la matrice, ce qui permet bien évidemment d'obtenir les temps de relaxation les plus long.

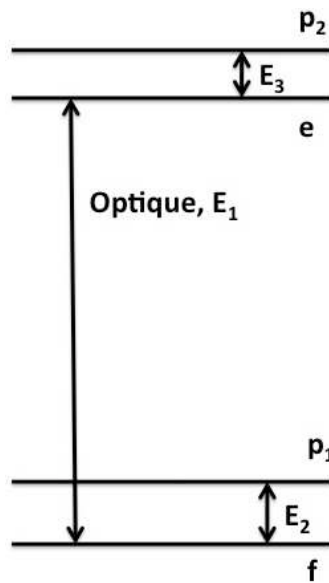


Figure 14 : schéma des quatre niveaux d'énergie considérés pour expliquer l'influence du facteur  $g$  sur les temps de relaxation.

Dans notre cas (cas n°2), le schéma de niveaux à considérer est beaucoup plus simple. Nous travaillons dans un système à deux niveaux  $f$  et  $p_1$  où l'influence d'autres niveaux d'énergie supérieure peut être ignorée car, étant données les énergies considérées (10 GHz contre 300 à 3000GHz), ces niveaux sont vides et non excités. Il faut, dans ce cas, considérer le sens premier du facteur  $g$ , à savoir, la sensibilité de l'ion aux moments magnétiques dans l'environnement. Dans cette configuration, on comprend donc qu'il faut

minimiser  $g$  pour minimiser la sensibilité de l'ion néodyme à l'environnement quand bien même ceci diminue l'intensité du *frozen-core*.

Nous avons donc pu tirer deux conclusions importantes de cette étude :

- nous pouvons nous contenter de ne considérer que le site 1 et négliger l'impact du site 2 sur la relaxation des ions du site 1. Tout se passe donc comme si le cristal n'avait qu'une seule espèce de spins.
- Il faut se placer dans une configuration où le facteur  $g$  est minimum pour diminuer les interactions entre le néodyme et l'environnement et donc améliorer les temps de relaxation.

Forts de ces constatations, nous avons souhaité étudier les différents facteurs qui peuvent influencer la relaxation dans  $Nd : YSO$ , avec l'espoir de trouver des séquences permettant de les « geler » et donc d'améliorer les propriétés du système.

### 3.3 Etude de la diffusion spectrale dans le cristal de $Nd : YSO$

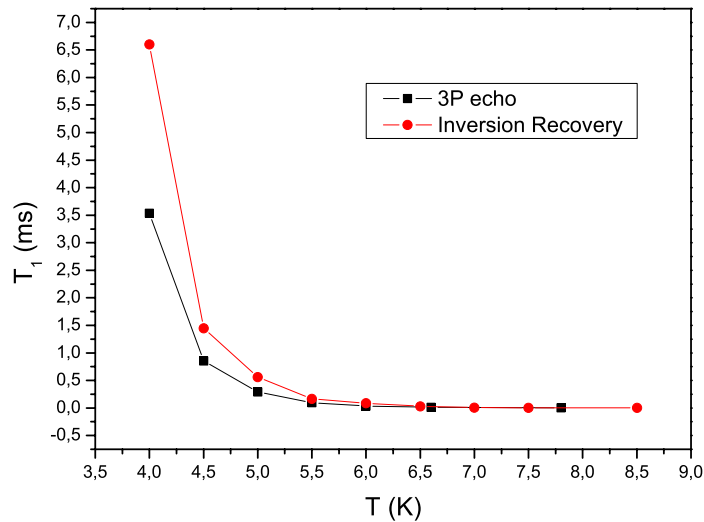
Dans un monde idéal, l'insertion d'un ion de terre rare dans une matrice cristalline permettrait de lever la dégénérescence des niveaux d'énergie sans pour autant altérer les propriétés de cohérence de cet ion. Malheureusement, ce n'est pas le cas et la phase des ions est altérée par la diffusion spectrale. Les causes de ce phénomène sont multiples (cf. 3.1) mais aboutissent toutes au même résultat : une diminution du temps de cohérence de l'ion. Les paragraphes qui suivent présentent les résultats de l'étude menée sur les sources et les conséquences de la diffusion spectrale dans le cas de  $Nd : YSO$ .

#### 3.3.1 Mises en évidence de la diffusion spectrale

Avant d'étudier plus avant les causes de la diffusion spectrale, nous allons, dans un premier temps, mettre en évidence quelques uns de ses effets sur les propriétés de relaxation de l'ion néodyme. La Figure 15 présente la comparaison entre les temps de vie de la transition entre le doublet Kramers fondamental obtenus par *inversion-recovery* (cf. chapitre 2) et par écho stimulé (cf. chapitre 2) en fonction de la température pour un angle entre le champ magnétique et l'axe  $D_1$  de  $95^\circ$ . Nous voyons clairement que  $T_1$  est bien plus court, à basse température, dans le cas de l'écho stimulé que dans le cas de l'*inversion-*

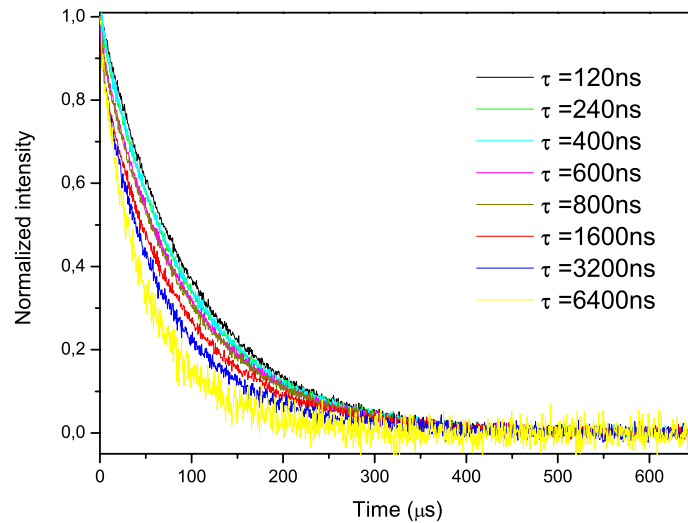


*recovery*. Dans le cas dans l'*inversion-recovery*, la durée des pulses appliqués ( $\pi - \pi/2 - \pi$ ) est suffisamment faible (16ns pour le pulse  $\pi/2$ , 36ns pour le pulse  $\pi$ , fréquence de travail de 9.7 GHz) pour que l'impulsion soit suffisamment large spectralement pour exciter l'ensemble de la transition Zeeman étudiée. De plus, cette séquence n'est pas sensible au flip-flop des ions étudiés mais uniquement à la population totale (cf. chapitre 2). Pour l'écho stimulé, la séquence utilisée ( $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T_w - \pi/2$ ) crée, dans un premier temps, un réseau de population, l'écho étant généré par la dernière impulsion  $\pi/2$ . Nous voyons donc qu'à chaque fois que la phase d'un ion change, la raie va s'élargir et le réseau va alors perdre en contraste, ce qui implique une diminution plus rapide de l'intensité de l'écho réémis. Un des premiers effets que nous pouvons observer est donc une diminution du  $T_1$  par rapport à celui mesuré en *inversion-recovery* (qui peut atteindre un facteur 10 pour Nd : YSO).



**Figure 15 :** comparaison entre les  $T_1$  obtenus par la méthode d'« inversion-recovery » et un écho stimulé pour différentes températures et un angle entre le champ magnétique et l'axe  $D_1$  de  $95^\circ$ .

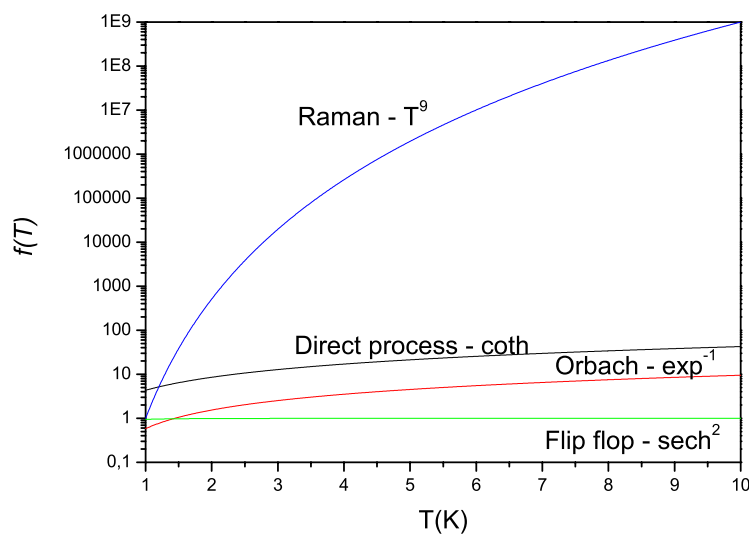
La diffusion spectrale peut aussi être observée lorsque l'on fait varier la valeur du temps d'attente,  $\tau$ , entre les impulsions  $\pi/2$  permettant la création du réseau spectral dans le cas de la séquence d'écho stimulé. La Figure 16 montre plusieurs déclin en fonction de  $T_w$  pour un temps  $\tau$  variant de 120ns à 6400ns. Il apparaît clairement que le déclin est plus rapide pour un temps  $\tau$  de 6400ns qu'à 120ns. La encore, sous l'effet de la diffusion spectrale, le nombre de spins présents dans l'écho émis est plus faible que le nombre d'ions excités au départ<sup>22</sup>.



**Figure 16 : déclins en fonction de  $T_w$  obtenus à différents temps  $\tau$  par écho stimulé pour un champ magnétique colinéaire à l'axe  $D_1$ .**

Nous avons donc pu voir, à travers ces exemples, que la diffusion spectrale peut avoir comme effet de diminuer le contraste du peigne en fréquence qui sert d'élément de base au protocole AFC. De plus celle-ci diminue aussi le temps de cohérence ce qui limitera la durée de stockage des photons uniques dans la mémoire quantique.

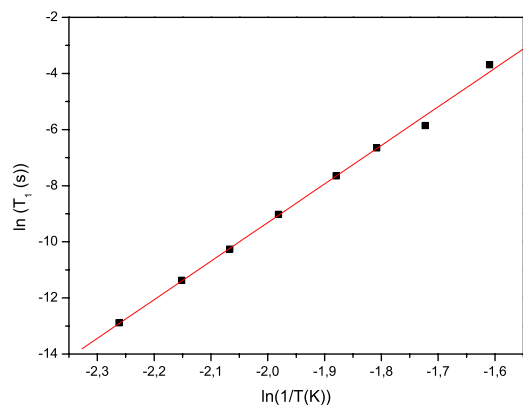
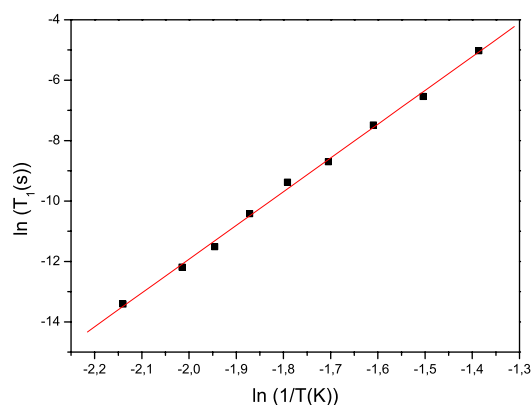
### 3.3.2 Analyse qualitative des poids des différents mécanismes de diffusion spectrale



**Figure 17 : tracé des quatre fonctions décrivant les phénomènes intervenant dans la diffusion spectrale.**

Nous avons tracé, en Figure 17, la forme théorique des quatre fonctions qui décrivent le phénomène de diffusion spectrale comme présentées en paragraphe 3.1 Équation 4. Les hypothèses utilisées correspondent aux valeurs expérimentales pour notre cristal de Nd : YSO et sont les suivantes : tous les facteurs pré-exponentiels sont égaux à 1,  $\Delta$  est pris égal à  $1 \text{ cm}^{-1}$ , B est égal à  $0.5T$  ( $\theta = 0^\circ$ ) et  $g_{env}$  est pris égal à 1.5 ce qui correspond au facteur  $g$  du néodyme pour un champ de  $0.5T$ . L'idée est ici de pouvoir grossièrement comparer les différentes contributions en fonction de notre température de travail ( $\approx 4 - 10K$ ). A basse température, les quatre mécanismes peuvent être de la même importance (du fait des facteurs pré exponentiels) ou un autre peut même prédominer comme c'est le cas pour l'étude menée par Böttger *et al*<sup>22</sup> où le processus direct prend l'ascendant sur les autres phénomènes à cette température. Etant donné que nous travaillons à une température d'au moins 4K et sous un champ magnétique faible, il y a de très fortes chances pour que, dans notre cas, la diffusion Raman soit prépondérante. Nous avons reporté la variation de  $\ln(T_1(s))$  en fonction de  $\ln(1/T(K))$  pour deux orientations du champ magnétique ( $0^\circ$  et environ  $95^\circ$ ) en Figure 18 a et b (la relation entre  $T_1$  et R est présentée en Équation 5. Elle a été calculée à partir de la ref. 22 en prenant en compte le fait qu'ici nous considérons une transition entre un niveau fondamental et un niveau excité et non entre deux niveaux fondamentaux). Comme nous pouvons le voir, les points expérimentaux sont correctement alignés sur une droite dont la pente est l'exposant de  $T_1 = 1/T^n$ . Une régression linéaire nous donne  $n = 13.7 \pm 0.3$  pour  $\theta=0^\circ$  et  $n = 11.1 \pm 0.2$  pour  $\theta=95^\circ$ . Les ordres sont trop importants pour un processus de relaxation de type Raman exclusif. Il semblerait donc que ne nous ne pouvons pas négliger les autres processus qui peuvent se révéler très importants –il a par exemple été montré par Mims *et al*.<sup>24</sup> que la relaxation spin-réseau dans le cas de la Scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) dopée erbium prend une place prédominante et suit une dépendance en  $\exp(-T/T_1)$ . Il se peut que nous soyons donc dans une « zone de transition »<sup>29</sup> entre la prédominance de plusieurs processus, l'un deux étant exponentiel.

$$\text{Équation 5 : } R = \frac{2}{T_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \cdot \frac{1}{\text{sech}\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right)}$$

Figure a :  $\theta = 0^\circ$ Figure b :  $\theta = 95^\circ$ 

**Figure 18 :  $T_1$  par *inversion recovery* en fonction de la température pour un angle entre le champ magnétique et l'axe  $D_1$  de  $0^\circ$  (figure a) et  $95^\circ$  (figure b).**

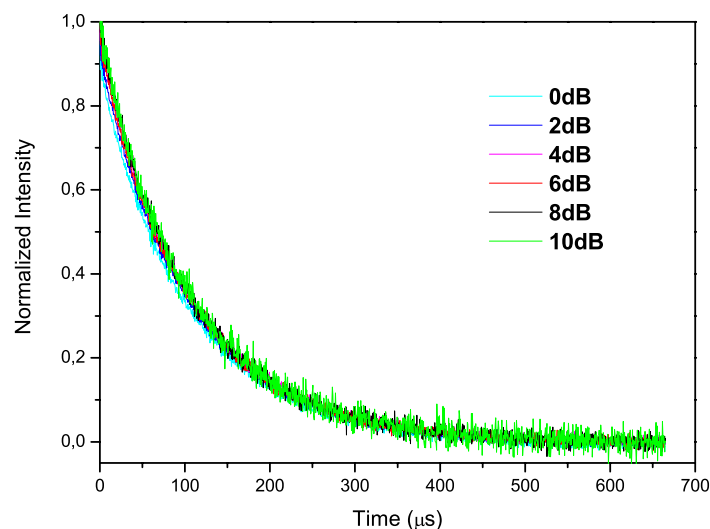
Nous voyons donc que la détermination exacte du processus principalement responsable de la diffusion spectrale n'est pas chose aisée car il faut aussi pouvoir déterminer quelles en sont les espèces responsables. Ceci est aussi dû au fait que les résultats obtenus dépendent de la méthode d'observation choisie : dans le cas de la mesure du  $T_1$  par *inversion recovery* par exemple, les phénomènes de *flip-flop* ne sont absolument pas pris en compte. Cette séquence permet donc de mesurer un  $T_1$  indépendant de la diffusion spectrale mais ne nous permet pas d'étudier la perte de cohérence. Etant donné que la diffusion spectrale modifie la fréquence de transition des ions, nous pourrions imaginer qu'une étude du  $T_2$  permettrait d'avoir directement l'ensemble des informations sur les sources de la diffusion spectrale. Néanmoins, un problème se pose lorsque l'on utilise la séquence d'écho de Hahn. En effet, si  $\tau$  est l'intervalle de temps séparant les deux impulsions de la séquence, alors nous ne pouvons étudier que des phénomènes ayant un taux de flip comparable à  $1/\tau^{30}$ . Si les fluctuations sont plus rapides, les erreurs induites dans la phase de l'ion auront tendance à être moyennées, ce que l'on appelle le *motional narrowing*. Inversement, si le taux de flip est beaucoup plus faible, alors les ions perturbateurs resteront immobiles durant la séquence et leur effet ne sera pas observé. Le déphasage est alors statique et perdu dans l'élargissement inhomogène et donc rephasé par la séquence d'écho. Il faut donc trouver une échelle de temps qui permettra d'étudier au mieux les différents mécanismes à la fois aux temps longs et aux temps courts.

Le meilleur compromis semble d'utiliser une séquence d'écho stimulé ( $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T_w - \pi/2$ ) pour réussir à sonder l'ensemble des mécanismes

intervenants dans la diffusion spectrale. En effet, deux temps caractéristiques interviennent dans cette séquence :  $\tau$  et  $T_w$ . Grâce à ces deux temps, il est possible de mettre en évidence des phénomènes se déroulant à la fois aux temps courts ( $\tau$  est typiquement de l'ordre de la centaine de nanosecondes dans le cas de la RPE pulsée) et à des temps plus longs ( $T_w$  peut être de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de millisecondes). Avec cette séquence, il est possible de sonder les phénomènes qui se déroulent à un taux de flip,  $R$ , compris entre  $1/T < R < 1/\tau$ . Nous voyons donc que la séquence d'écho stimulé permet une étude beaucoup plus vaste des phénomènes à la source de la diffusion spectrale que ne le peuvent l'*inversion recovery* ou l'écho de Hahn.

### 3.3.3 Diffusion spectrale instantanée

Avant de présenter les résultats obtenus sur la diffusion spectrale via des séquences d'écho stimulé, nous allons dans un premier temps réaliser un aparté sur la diffusion instantanée. Celle-ci regroupe à la fois tous les phénomènes qui se déroulent durant un temps plus court que le temps mort de l'appareil de mesure et le fait que l'application d'une impulsion sur un paquet de spin va modifier l'environnement de ses spins de façon instantanée (en modifiant l'état d'énergie des spins étudiés) . Etant donné que chaque ion a un environnement local différent, la réponse en champ magnétique sera propre à chaque ion. Des spins qui avaient une même fréquence de résonance avant l'application de l'impulsion peuvent alors se retrouver avec des écarts à la résonance différents. Etant donné que la durée des impulsions est souvent négligeable par rapport aux temps de relaxation, ce phénomène peut être considéré comme instantané<sup>31,32</sup>. Il est possible de la révéler en étudiant l'influence de la puissance d'excitation sur la durée du temps de vie de population  $T_1$ .



**Figure 19 : Echos stimulés en fonction de la puissance des impulsions d'excitation  $\pi/2 = 16\text{ns}$ ,  $\tau = 600\text{ns}$ ,  $dT = 512\text{ns}$ .**

La Figure 19 présente plusieurs séquences d'échos stimulés mesurés à différentes puissances d'excitation. Nous pouvons clairement voir que tous les déclin ont la même forme et qu'il n'y a donc pas d'influence de la puissance d'excitation sur le  $T_1$  obtenu par écho stimulé ce qui signifie que, dans notre cas, le néodyme n'est pas sensible à la diffusion instantanée. Ce résultat est explicable par le fait que la diffusion instantanée est aussi sensible à la concentration<sup>31</sup>. En effet, elle disparaît au profit de la diffusion spectrale pour une concentration de spins supérieure à  $10^{18}$  at/cm<sup>3</sup>, ce qui correspond à la concentration en ions néodyme dans notre cristal<sup>31</sup>. Des mesures de l'influence de la puissance d'excitation sur le temps de cohérence,  $T_2$ , ont aussi été faites et là encore, la puissance micro-onde n'a aucun effet notable, confirmant le fait que le néodyme n'est pas soumis à la diffusion spectrale instantanée.

### 3.3.4 Etude approfondie de la diffusion spectrale

Nous avons vu en paragraphe 3.3.1 que le néodyme était sensible à la diffusion spectrale, ce qui a pour effet de diminuer le temps durant lequel un ion conserve la phase. Quatre sources principales de diffusion spectrale ont été identifiées : le couplage avec la matrice, la diffusion Raman, Orbach, et l'échange d'état de spin. Dans cette partie nous allons voir si nous pouvons valider l'hypothèse selon laquelle la cause principale de diffusion spectrale est l'interaction  $\text{Nd}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$  (dans le cas de l'échange d'état de spin par exemple) et

déterminer un ordre de grandeur des taux de basculement des ions du fait de la diffusion spectrale. Pour ce faire, nous avons étudié le déclin du temps de vie  $T_1$  par écho stimulé en fonction des temps d'attente  $\tau$  et  $T_w$ , en effet la fenêtre d'étude des phénomènes responsables de la diffusion spectrale étant bordée par  $1/T_w$  et  $1/\tau$ , il est intéressant de descendre aux temps  $\tau$  les plus courts et d'atteindre des temps  $T_w$  aussi longs que possible.

Dans le cas où il n'y a pas de diffusion spectrale, l'amplitude du déclin de l'écho stimulé est gouvernée par la loi<sup>33</sup> présentée en Équation 6 qui se compose de deux facteurs : le premier est gouverné par  $T_1$  le temps de vie de population alors que le second, gouverné par  $\Gamma_h$ , la largeur homogène de la transition, décrit le poids des effets de décohérence dans le déclin.

$$\text{Équation 6 : } A(\tau, T_w) = A_0 \exp\left(-\frac{T_w}{T_1}\right) \exp\{-2\pi\tau\Gamma_h\}$$

En présence de diffusion spectrale, la largeur homogène est remplacée par une largeur homogène *effective*<sup>22</sup>,  $\Gamma_{eff}$  qui prend en compte les effets de diffusion spectrale. Les plus remarquables sont une accélération de la perte de cohérence durant le temps  $\tau$ , qui entraîne aussi une perte du caractère exponentiel du déclin. Un second effet est caractérisé par un élargissement de la raie durant  $T_w$ . Böttger *et al.*<sup>22</sup> ont repris les travaux de Mims<sup>34</sup> et Klauder et Anderson<sup>35</sup> sur la diffusion spectrale à haute température et les ont étendus aux basses températures pour aboutir aux expressions analytiques de l'amplitude de l'écho et de la largeur effective présentées en Équation 7 et Équation 8.

$$\text{Équation 7 : } A(\tau, T_w) = A_0 \exp\left(-\frac{T_w}{T_1}\right) \exp\{-2\pi\tau\Gamma_{eff}(\tau, T_w)\}$$

$$\text{Équation 8 : } \Gamma_{eff}(\tau, T_w) = \Gamma_0 + \frac{1}{2}\Gamma_{SD} \left[ R\tau + \{1 - \exp(-RT_w)\} \right]$$

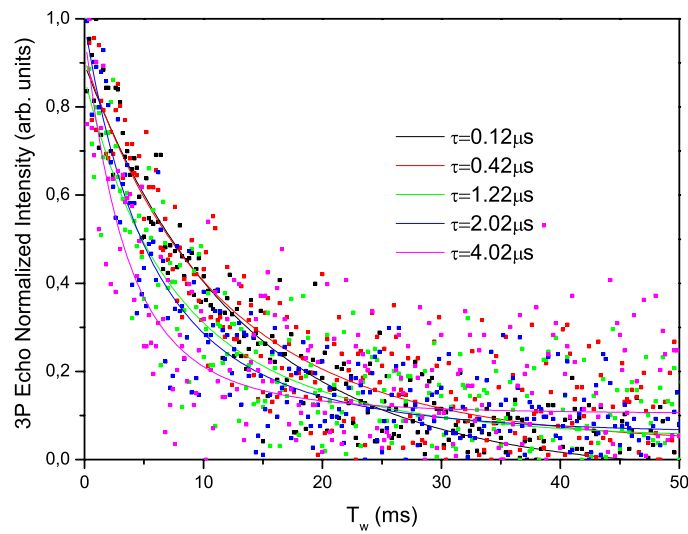
$A_0$  est l'amplitude maximale de l'écho,  $\Gamma_0$  est la largeur de raie en absence de diffusion spectrale,  $\Gamma_{SD}$  est la largeur à mi-hauteur de la raie élargie par les interactions dipôle - dipôle entre les ions étudiés et l'environnement.  $R$  est le taux de flip comme défini au paragraphe 3.1. Enfin  $T_1$  est le temps de vie de

population en absence de diffusion spectrale (dans notre cas, cela correspond au temps mesuré par *inversion-recovery*). Une des nombreuses hypothèses de ce modèle est que le produit  $R\tau$  est très petit devant 1 étant donné que le modèle ne prend pas en compte les flips de spin multiples. En effet, sous l'effet de multiples flips, la décohérence est partiellement annulée<sup>36</sup>, ce qui résulte en un déclin moins rapide que dans le cas où seuls les flips simples sont pris en compte.

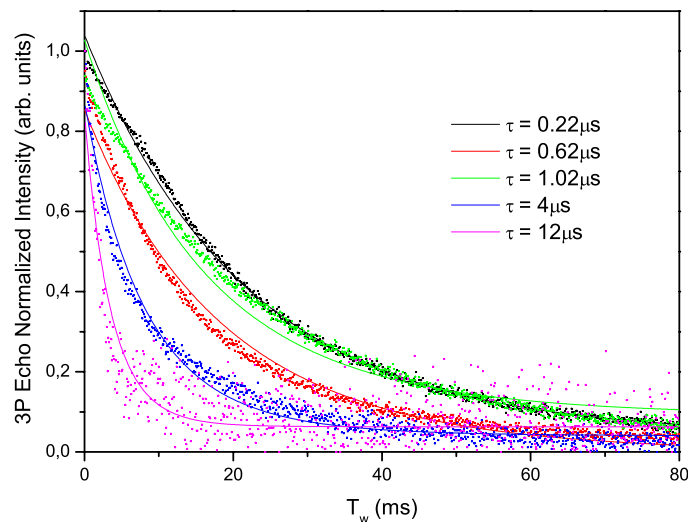
Nous avons repris le principe de l'étude effectuée par Böttger *et al.*<sup>22</sup> sur Er : YSO par spectroscopie optique pour l'appliquer au néodyme en utilisant la RPE pulsée. Néanmoins, il faut noter des différences entre les deux études dont les principales sont les suivantes : en spectroscopie optique la transition sondée relie deux niveaux fondamentaux de deux doublets de Kramers différents alors que nous étudions la transition entre un niveau fondamental et un niveau excité au sein d'un même doublet de Kramers. De plus il nous est impossible d'étudier le comportement du néodyme uniquement en fonction de l'intensité du champ magnétique, ni-même de sonder l'influence de l'orientation du champ magnétique par rapport à certains axes particuliers du cristal sur les temps de cohérence de l'ion. En effet, étant donné que les transitions étudiées doivent satisfaire la condition  $h\nu = g\beta B$  et que le facteur  $g$  n'est pas constant dans un plan donné, cela implique qu'il n'est pas possible d'étudier, à champ  $B$  constant, les temps de cohérence pour deux orientations (donc deux facteurs  $g$ ) différentes.

Nous avons mené une étude sur les mécanismes de diffusion spectrale pour deux orientations particulières du cristal. La première correspond à un facteur  $g$  de 1.5, soit une orientation entre le champ magnétique et l'axe  $D_1$  ( $\theta$ ) de  $0^\circ$  ( $\pm 0.4^\circ$ ) et à un  $T_2$  maximum quelle que soit la température (Figure 12). La seconde orientation correspond à un facteur  $g$  de 2.7, soit un angle  $\theta$  de  $95^\circ$  ce qui correspond à un  $T_2$  minimum (Figure 12). L'objectif était d'élucider les causes de la forte anisotropie du  $T_2$  à partir des Équation 7 et Équation 8. Nous avons donc réalisé des séquences d'écho stimulé à différentes températures. Pour chaque température, plusieurs déclins ont été enregistrés pour des valeurs de  $\tau$  variant de 120ns à 12 $\mu$ s. Pour chaque température, l'ensemble des courbes était simulé avec les Équation 7 et Équation 8 avec comme paramètres communs  $T_1$  (obtenu par *inversion-recovery*),  $\Gamma_0$ ,  $\Gamma_{SD}$  et  $R$ . En Figure 20 a et b sont reportés les points expérimentaux pour une température de 4.2K et les simulations obtenues en utilisant les Équation 7 et Équation 8. Nous pouvons voir, notamment pour  $\theta = 0^\circ$  qui est moins bruitée, que l'accord entre l'expérience et la théorie est bon.





a : déclins pour plusieurs valeurs de  $\tau$  pour  $\theta = 95^\circ$  à  $T=4.2K$



b : déclins pour plusieurs valeurs de  $\tau$  pour  $\theta = 0^\circ$  à  $T=4.2K$

**Figure 20 :** Courbes de déclins obtenus par des séquences d'écho stimulé  $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T_w - \pi/2$  pour un angle entre le champ magnétique et l'axe  $D_1$  de  $95^\circ$  (a) et  $0^\circ$  (b). L'ensemble des courbes a été enregistré à une température de  $4.2K$ ,  $\pi/2 : 16ns$ .

*Note importante :* jusqu'ici nous avons utilisé le terme  $T_2$  pour parler de la valeur mesurée par la séquence de l'écho de Hahn. Cette notation est justifiée car la notion de temps de cohérence est plus courante en optique que le temps de mémoire de phase. Dans la partie qui suit nous allons faire une distinction entre le  $T_2$ , qui est le temps de cohérence idéal en absence de diffusion spectrale (cf. chapitre 2) et inversement proportionnel à la largeur homogène et qui n'est donc jamais mesuré

par un écho de Hahn.  $T_M$ , le temps de mémoire de phase (cf. chapitre 2) est le temps caractéristique mesuré par la séquence d'écho de Hahn, qui lui tient compte des phénomènes de diffusion spectrale.

Le Tableau 11 présente les résultats des simulations numériques obtenues en utilisant les données expérimentales des Figure 20 a et b simulées avec l'Équation 6. Huit paramètres sont présentés. Les valeurs  $T_{1,exp}$  et  $T_{M,exp}$  représentent la valeur du temps de vie de population obtenue par la séquence d'inversion-recovery et la valeur du temps de mémoire de phase (temps de cohérence prenant en compte toutes les perturbations, cf. chapitre 2) obtenu par un écho de Hahn. La valeur théorique du temps de mémoire de phase,  $T_M$ , défini par Mims<sup>34</sup> comme étant le temps durant lequel la phase de la cohérence décroît d'un facteur  $1/e$  dans le cas d'un système soumis à la diffusion spectrale, a été calculé en utilisant la formule proposée par Thiel *et al.*<sup>37</sup> dans le cas où la diffusion spectrale est causée uniquement par une interaction dipôle-dipôle entre les dopants de la matrice présentée en Équation 9.

$$\text{Équation 9 : } T_M = \frac{2\Gamma_0}{\Gamma_{SD}R} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{\Gamma_{SD}R}{\pi\Gamma_0^2}} \right)$$

Les valeurs de  $\Gamma_0$ ,  $\Gamma_{SD}$  et  $R$  sont obtenues à partir de l'affinement des courbes expérimentales avec les équations de Böttger. Enfin, La valeur de  $T_{2,calc}$  est calculée en considérant que la raie est complètement homogène (pas de diffusion spectrale).  $\Gamma_0$  et  $T_2$  sont donc reliés par la relation (cf. chapitre 2):

$$\text{Équation 10 : } \Gamma_0 = \frac{1}{\pi T_2}$$

Nous savons que le néodyme est soumis à la diffusion spectrale, donc le temps mesuré s'éloigne du  $T_2$ , néanmoins ce calcul nous permettra, en comparant cette valeur à la valeur de  $T_M$  calculée d'avoir une idée de l'importance de la diffusion spectrale dans notre matériau.

**Tableau 11 : résumé des paramètres gouvernant la diffusion spectrale pour  $g = 1.5$  et  $g = 2.7$  obtenus par simulation des courbes expérimentales avec l'Équation 7 et l'Équation 8.**

<b>g</b>	<b>1.5</b>			<b>2.7</b>	
	<b>T=4.2K</b>	<b>T=4.8K</b>	<b>T=6K</b>	<b>T=4.2K</b>	<b>T=5.8K</b>
<b>T<sub>1 exp</sub> (ms)</b>	102.7	21.1	1.3	14.2	1.4
<b>T<sub>M exp</sub> (μs)</b>	13.3	10.2	8.2	xx	3.4
<b>T<sub>1,calc</sub> (ms)</b>	100.0	23.7	1.0	14.0	1.4
<b>T<sub>M,calc</sub> (μs)</b>	21.3	11.9	2.1	5.3	1.8
<b>T<sub>2,calc</sub> (μs)</b>	67.7	37.4	7.4	16.7	5.8
<b>Γ<sub>0</sub> (kHz)</b>	4.7	8.5	43	19	55
<b>Γ<sub>SD</sub> (kHz)</b>	732.1	340.8	3009	191.7	940
<b>R (kHz)</b>	0.0106	0.0192	3.38	0.0848	0.68

Trois paramètres sont sources d'informations sur les propriétés de cohérence du cristal :  $\Gamma_0$ ,  $\Gamma_{SD}$  et R.

Nous observons que la largeur de raie en absence de diffusion spectrale (extrapolée à temps nul),  $\Gamma_0$ , augmente avec la température. Ce comportement est conforme aux attentes. En effet, plus la température augmente plus  $\Gamma_0$  augmente quelle que soit l'orientation. Dans le cas général<sup>38,39</sup>, trois phénomènes contribuent à  $\Gamma_0$  : la largeur homogène  $\Gamma_h$  (limitée par le  $T_1$ ), la diffusion spectrale instantanée et les processus de diffusion spectrale qui se déroulent à des temps très courts. Nous avons pu voir précédemment que la diffusion spectrale instantanée est nulle dans le cas de Nd : YSO donc, dans notre cas,  $\Gamma_0$  n'est influencée que par deux phénomènes : l'élargissement homogène et la diffusion spectrale à temps courts. Ces phénomènes étant dépendants de la température, il est normal que l'on observe cette variation.

De plus nous voyons aussi que  $\Gamma_0$  pour  $\theta=0^\circ$  est toujours plus faible que pour  $\theta=95^\circ$ , ce qui est en accord avec le fait que les temps de cohérence sont plus longs lorsque le champ magnétique est appliqué selon l'axe  $D_1$ . Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène : c'est une raison structurelle, pour  $\theta=95^\circ$ , l'ion néodyme est plus en interaction avec la matrice ( $Y^{3+}$ ,  $O^{2-}$  et  $Si^{4+}$ ) et avec les autres ions néodymes. L'interaction avec la matrice sera étudiée plus en détail en partie 3.3.5. Pour ce qui est de l'interaction  $Nd^{3+} - Nd^{3+}$ , nous avons vu que pour  $\theta=95^\circ$ , le facteur  $g$  du néodyme étant maximum, tout flip de spin entraîne une variation du champ magnétique plus importante que pour  $\theta=0^\circ$ . L'autre hypothèse concerne le champ magnétique extérieur

appliqué. Nous l'avons vu, pour que la condition de résonance soit satisfaite à  $g=2.7$ , il faut que la valeur du champ magnétique appliquée soit plus faible que pour  $g=1.5$  (d'un facteur égal au ratio des deux facteurs  $g$ ). Or l'application d'un champ magnétique permettant de 'geler' les spins et de ralentir les phénomènes de relaxation de l'ion néodyme et des constituants de la matrice, il est tout à fait probable que le phénomène que nous observons soit un biais expérimental du fait du faible champ appliqué pour  $\theta=95^\circ$ .

Il y a par contre une incohérence entre les valeurs de  $T_{2,calc}$  ou  $T_{M,calc}$  calculées à partir de  $\Gamma_0$  et les valeurs de  $T_{M,exp}$  pour  $g=1.5$  (nous n'avons pas assez de données pour comparer les valeurs à  $g=2.7$ ). Deux différences majeures apparaissent pour  $g=1.5$ . La première concerne le fait que nous n'observons pas expérimentalement d'augmentation de  $T_{M,exp}$  lorsque la température diminue ( $T_{M,exp}$  tend plutôt vers une valeur pallier se situant autour de  $15 \mu s$ , cf. Figure 21). Nous pouvons supposer que nous avons atteint la limite de la largeur homogène et qu'il n'est pas possible de descendre plus bas pour cette composition du cristal. L'autre différence concerne le fait que ni le modèle proposé par Thiel *et al.* (Équation 9) ni le calcul direct de  $T_{2,calc}$  à partir de largeur de raie extrapolée à  $t=0$  ne permet de reproduire les valeurs du temps de mémoire de phase expérimental. Cela signifie à la fois que la diffusion spectrale est trop importante pour s'appuyer sur un modèle qui ne la prend pas en compte ( $T_{2,calc}$  et  $T_{M,exp}$  diffèrent d'un facteur 2 ou 3) et que nous ne pouvons pas nous limiter à considérer uniquement l'interaction  $Nd^{3+} - Nd^{3+}$  comme source de perturbations. Il faut aussi prendre en compte les constituants de la matrice, comme par exemple les ions  $Y^{3+}$ .

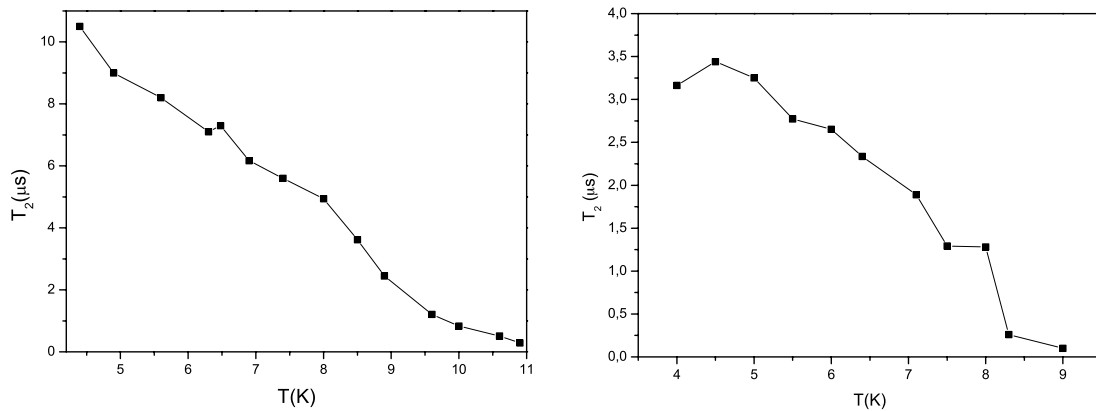


Figure a :  $T_2$  en fonction de la température pour  $\theta=0^\circ$  Figure b :  $T_2$  en fonction de la température pour  $\theta=95^\circ$

**Figure 21 : variation du temps de mémoire de phase en fonction de la température pour  $\theta=0^\circ$  (figure a) et  $\theta=95^\circ$  (figure b).**

Les observations et conclusions que nous avons pu avancer sur  $\Gamma_0$  s'appliquent aussi au taux de flip total,  $R$ . En effet, nous avons pu voir que tous les mécanismes responsables du flip des spins dépendent de la température. Une hausse de celle-ci implique donc forcément une augmentation de  $R$  et une diminution du  $T_1$ . Le fait que  $R$  soit plus faible, à température identique, pour  $g=1.5$  que pour  $g=2.7$  s'explique lui par le fait que les phénomènes de relaxation sont directement dépendants de  $g$  (cf. Équation 4).

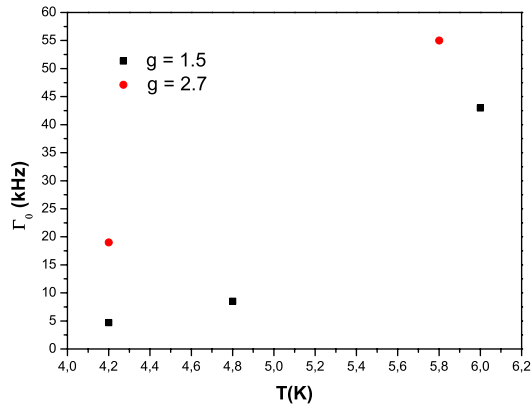


Figure a :  $\Gamma_0 = f(T)$  pour  $g = 1.5$  et  $g = 2.7$

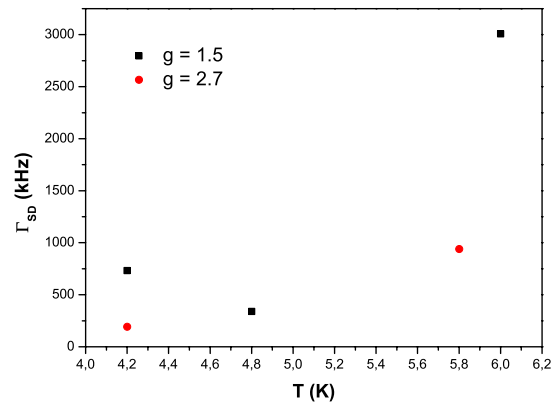


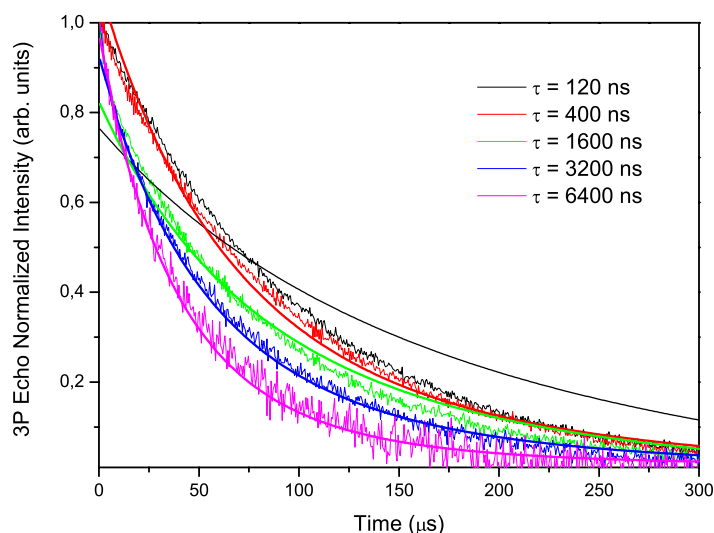
Figure b :  $\Gamma_{SD} = f(T)$  pour  $g = 1.5$  et  $g = 2.7$

**Figure 22 : variation de  $\Gamma_0$  (a) et  $\Gamma_{SD}$  (b) en fonction de la température pour  $g=1.5$  et  $g=2.7$ .**

La variation de  $\Gamma_{SD}$  en fonction de la température est légèrement plus complexe que celle de  $\Gamma_0$  ou  $R$ . En effet,  $\Gamma_{SD}$  n'augmente pas linéairement avec la température mais décroît aux alentours de 5K (pour  $g=1.5$ ) pour recroître à  $T=6K$ . Ce phénomène a déjà été observé auparavant<sup>40,34</sup> et résulte du fait qu'à une certaine température, les interactions sont moyennées, ce qui entraîne une diminution de leur effet sur les propriétés de cohérence de l'ion. Si l'on considère deux populations de spins  $A$  et  $B$  en interaction dipolaire uniquement ;  $A$  est la population étudiée et  $B$  représente la population des spins perturbateurs (qui peuvent être du même type que  $A$ ). Lorsque les spins  $B$  relaxent vers la matrice, ils génèrent un champ magnétique qui va perturber la relaxation des spins  $A$  (ils vont modifier la fréquence de relaxation). Plus le couplage entre les spins  $B$  et la matrice augmente (sous l'effet d'une augmentation de la température par exemple), plus les spins  $A$  sont perturbés, jusqu'au point où ils deviennent eux-mêmes la source majeure de perturbations. Les spins  $A$  fluctuent tellement qu'ils vont devenir la source majeure de perturbation, devant les spins  $B$  et ainsi diminuer les propriétés de cohérence. Au cours de ce processus, il peut arriver

que la fluctuation des spins  $B$  deviennent si rapide que leur effet est moyenné en fréquence, ce qui diminue l'influence sur les spins  $A$  et causera une brève amélioration des propriétés de cohérence, comme ce que l'on observe en Figure 22b pour une température de 4.8K. Pour résumer, la variation se déroule en trois étapes<sup>34</sup> :

- diminution des propriétés de cohérence du fait du champ induit par les fluctuations des spins  $B$  (dans notre cas les populations  $A$  et  $B$  sont des ions néodymes) ;
- diminution de la diffusion spectrale car la relaxation des spins  $B$  devient trop rapide pour qu'elle ait un effet notable ;
- augmentation de la diffusion spectrale car les spins  $A$  eux-mêmes deviennent source de perturbations.



**Figure 23** : comparaison entre courbes de déclin par écho stimulé expérimentales et calculées à 6K en utilisant le modèle de Böttger.

*Note sur l'accord entre théorie et expérience à 6K.*

*A 6K et pour un champ  $B$  colinéaire à  $D_1$  ( $g=1.5$ ), il n'a pas été possible de trouver un accord entre théorie et expérience sur les neuf déclin (avec des valeurs de  $\tau$  allant de 120 à 12400 ns) en même temps. Nous avons été obligés de scinder les courbes en deux jeux, qui au final sont ajustés avec des valeurs similaires (moins de 10% d'écart entre les paramètres pris deux à deux). L'utilisation de ces paramètres pour simuler l'ensemble des neuf courbes ne permettait pas de converger. Nous pouvons avancer plusieurs explications à ce phénomène. La première provient du fait que le  $T_1$  étant d'environ  $80\mu s$ , il est difficile d'observer l'effet de la diffusion*

spectrale pour le cas où  $\tau$  est inférieur à 800ns (valeur empirique, en dessous de 600ns, le déclin est purement exponentiel). L'autre explication peut provenir du fait qu'à une température aussi élevée, le taux de flip des yttriums de la matrice passe d'une valeur de 100Hz à environ 1kHz<sup>22</sup>, ce qui est comparable à la valeur du taux de flip des ions néodyme. Pour avoir un modèle plus fin, il faudrait donc probablement rajouter un terme supplémentaire incluant le couplage avec les noyaux d'yttrium. Des tentatives incluant un nouveau taux de flip associé à l'yttrium,  $R_Y$ , ont été menées sans donner pour autant de résultats concluants. Plus de données à haute température seraient nécessaires pour pouvoir conclure sur l'influence des flips des yttriums.

### 3.3.5 Cas particulier de l'interaction $Y^{3+} - Nd^{3+}$

Suite à nos travaux sur la diffusion spectrale, nous avons étudié de façon plus approfondie l'interaction des ions néodyme avec les ions yttriums environnants. Pour ce faire nous avons utilisé la technique de modulation d'enveloppe de l'écho de spin électronique à 3 impulsions ou ESEEM - 3P (Electron Spin Echo Enveloppe Modulation).

La séquence utilisée pour l'ESEEM 3P est la même que celle de l'écho stimulé ( $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T_w + n.dT - \pi/2$ ). Dans le cas où un spin électronique est en interaction dipolaire magnétique avec un spin nucléaire, l'hamiltonien total s'enrichit d'un hamiltonien d'interaction présentés dans le chapitre 2.

La levée de dégénérescence induite par l'interaction néodyme-yttrium est présentée en Figure 24, elle permet de passer des deux doublets séparés par une fréquence  $\omega_e$  à deux paires de singulets séparés par les fréquences de couplage super hyperfin  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . Dans le cas où N paires  $Y^{3+}-Nd^{3+}$  sont en interactions, le déclin de l'écho va être modulé en suivant une loi donnée en Équation 11. Les facteurs de modulation  $V^1$  et  $V^2$  sont présentés en Équation 12.

$$\text{Équation 11 : } I(\tau, T_w) = \frac{1}{2} \left[ \prod_{i=1}^N V_i^1 + \prod_{i=1}^N V_i^2 \right]$$

$$\text{Équation 12 : } V^1 = 1 - \frac{k}{2} [1 - \cos(\omega_2 \tau)] \{1 - \cos[\omega_1 (\tau + T_w)]\},$$

$$V^2 = 1 - \frac{k}{2} [1 - \cos(\omega_1 \tau)] \{1 - \cos[\omega_2 (\tau + T_w)]\}$$

$k$  est le paramètre de modulation d'intensité. Il est relié aux probabilités de transition entre les deux transitions autorisées ( $M_a$ ) et partiellement interdites ( $M_f$ ) par la relation  $k=4|M_a|^2|M_f|^2$ .

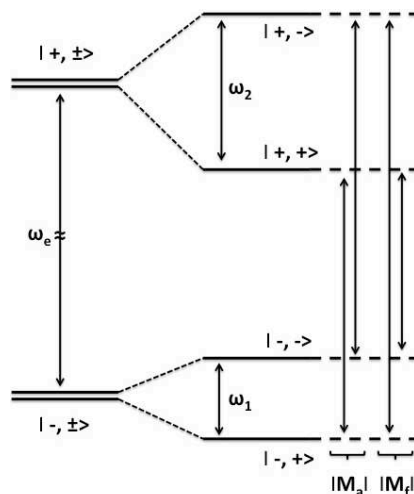


Figure 24 : digramme des niveaux d'énergie pour un système à spin  $S=1/2$  en interaction avec un spin nucléaire  $I=1/2$ .

La Figure 25 montre le résultat d'une expérience d'ESEEM 3P. Nous pouvons clairement voir les modulations du déclin de l'écho. Une fois le déclin enregistré, il faut ensuite réaliser une transformée de Fourier (après avoir retiré la partie non modulée de l'écho) pour avoir accès aux éclatements superhyperfins et aux distances  $Y^{3+} - Nd^{3+}$ .

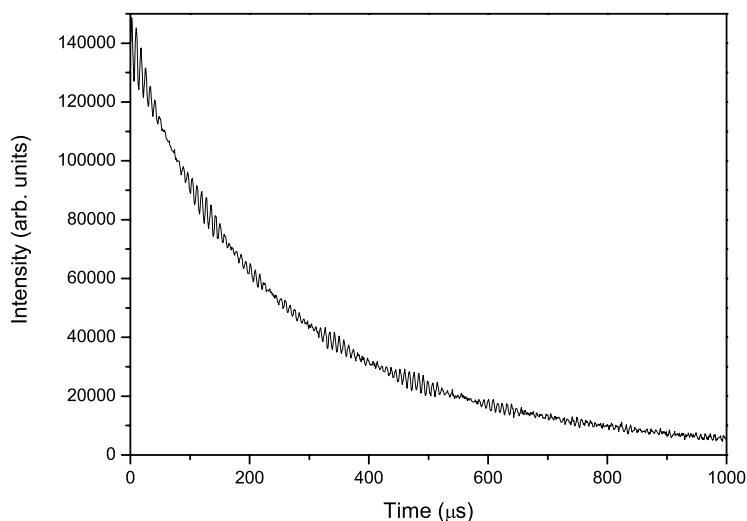


Figure 25 : trace de l'ESEEM 3P pour un champ magnétique colinéaire à  $D_1$ .



Nous avons donc étudié les interactions  $\text{Nd}^{3+}$  -  $\text{Y}^{3+}$  pour un champ magnétique parallèle à  $D_1$  et pour un angle  $\theta$  de  $95^\circ$ . Les Figure 26 et Figure 27 présentent courbes expérimentales et les simulations effectuées avec le programme mis au point par Olivier Guillot-Noël (cf. annexes). Pour  $\theta = 0^\circ$  ( $0.06^\circ$  exactement, Figure 27), la simulation arrive à reproduire fidèlement les résultats expérimentaux sauf pour une interaction  $\text{Y}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$  (0.925 - 1.01 MHz). Etant donnée la taille de l'ion néodyme par rapport à l'yttrium, on peut supposer que son insertion dans la matrice est source de distorsions de la maille cristalline. Or les positions des yttriums utilisées pour les simulations sont celles d'une maille YSO non dopée. L'autre hypothèse que l'on peut avancer réside dans le fait que la position exacte de la raie n'est pas parfaitement déterminée (nous avons considéré une erreur de  $2^\circ$  sur  $\theta$  et  $\varphi$  mais étant donné que le cristal est désorienté, il se peut que l'erreur soit bien plus importante), ce qui implique une erreur supplémentaire sur les résultats des simulations. La simulation a été beaucoup plus complexe pour  $\theta=95.8^\circ$ . En effet, il y a en fait trois orientations possibles du champ magnétique qui permettent de recréer la structure ESEEM observée. En effet, si l'on observe la Figure 13, on peut voir qu'il existe plusieurs orientations reproduisant le même facteur  $g$ , or étant donné que l'interaction dipolaire est fortement gouvernée par le facteur  $g$  cela explique la difficulté de déterminer la position exacte. Nous avons donc utilisé un programme permettant d'affiner l'angle  $\theta$  en minimisant l'écart entre les positions calculées et expérimentales. Le meilleur accord est atteint pour  $\theta = 95.8^\circ$ . Malgré cet affinement, nous voyons que l'expérience est ici bien moins reproduite que dans le cas où le champ magnétique est colinéaire à  $D_1$ . Ces deux expériences permettent néanmoins de confirmer le fait que les néodymes que nous observons sont bien situés dans le site 1. En effet, lorsque l'on rentre les coordonnées des atomes d'yttrium du site 2, il n'est plus possible d'avoir un accord entre expérience et théorie.

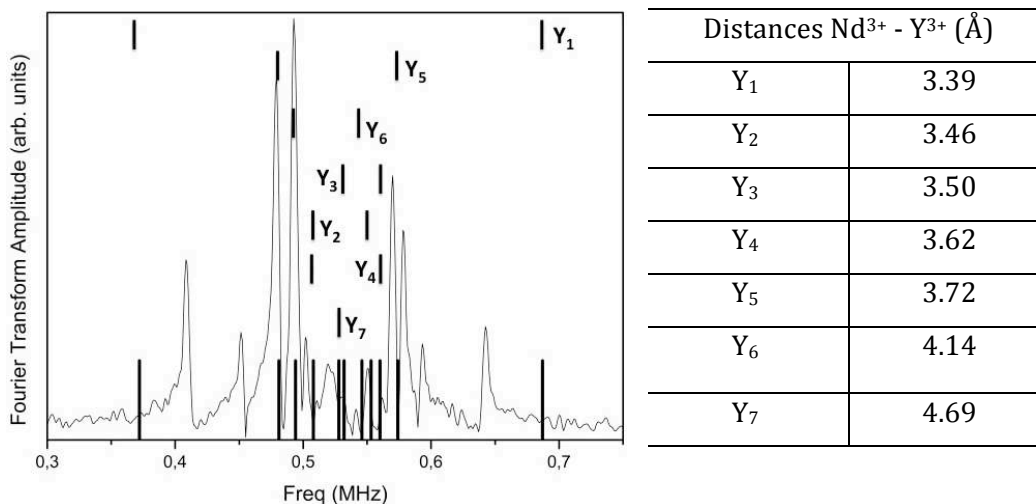


Figure 26 : Gauche : Transformée de Fourier de la trace ESEEM pour  $\theta=95.8^\circ$  et résultats de la simulation. Les positions calculées sont données avec une précision de 0.05 MHz (correspondant à une erreur en angle de  $2^\circ$ ). Droite : Distances  $Nd^{3+} - Y^{3+}$ .  $\pi/2 = 16ns$ ,  $\tau = 600ns$ ,  $dT = 512ns$ , 4 cyclages de phase.

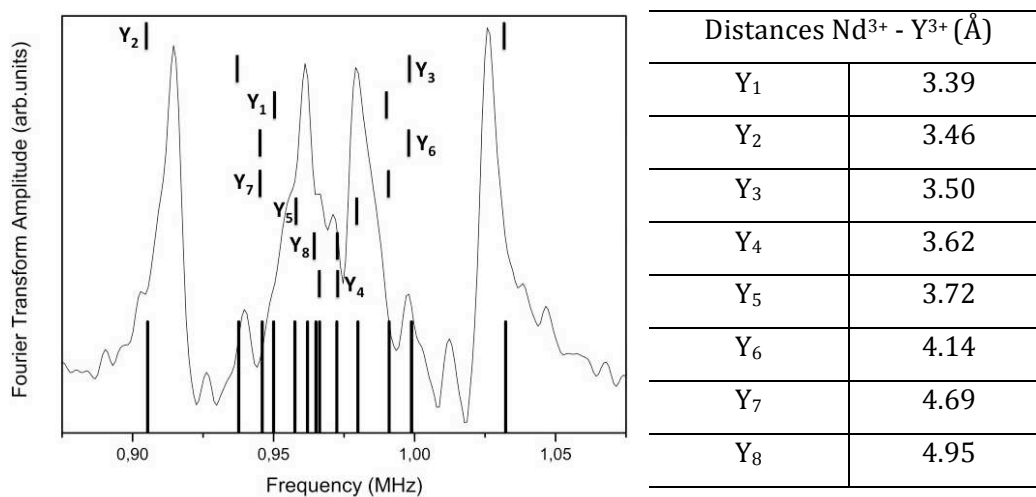


Figure 27 : Gauche : Transformée de Fourier de la trace ESEEM pour  $\theta=0.06^\circ$  et résultats de la simulation. Les positions calculées sont données avec une précision de 0.03 MHz (correspondant à une erreur en angle de  $2^\circ$ ). Droite : Distances  $Nd^{3+} - Y^{3+}$ . Conditions expérimentales :  $\pi/2 = 16ns$ ,  $\tau = 600ns$ ,  $dT = 512ns$ , 4 cyclages de phase.

Si l'on compare les deux orientations entre elles, nous pouvons observer deux faits : le *frozen-core*, à savoir le désaccord en fréquence des ions yttrium proches de l'ion néodyme par rapport aux ions yttrium du massif, est plus important lorsque le champ fait un angle de  $95.8^\circ$  ( $\approx 0.35MHz$ ) avec l'axe  $D_1$  que lorsqu'il lui est colinéaire ( $\approx 0.12MHz$ ). De plus, lorsque le champ  $B$  est colinéaire à  $D_1$  il y a plus d'yttriums en interaction (8) avec le néodyme que lorsque  $B$  est

perpendiculaire à  $D_1$  (7). Ces trois faits devraient donc mener à des temps de cohérence plus longs lorsque le champ magnétique est à  $95.8^\circ$  de  $D_1$  ce qui n'est pas le cas expérimentalement. L'explication que nous pouvons avancer est qu'étant donné que le facteur  $g$  du néodyme est bien plus faible pour  $\theta=0.06^\circ$  que pour  $\theta=98.5^\circ$ , le néodyme est bien moins sensible aux fluctuations magnétiques de l'environnement dans la première orientation et donc préserve ses temps de cohérence. De plus, étant donné que son facteur  $g$  est faible il induit aussi moins de fluctuations de l'yttrium comme détaillé dans la théorie proposée par Abragam<sup>26</sup>. En effet, selon le modèle proposé (Équation 13), le taux de basculement des yttriums varie en  $g^2$ . L'interaction  $Nd^{3+}-Y^{3+}$  est donc plus faible lorsque  $B$  est colinéaire à  $D_1$  et les temps de cohérence en sont d'autant plus longs.

$$\text{Équation 13 : } R_Y = \frac{3\mu_0^2 g_g^2 \mu_B^2}{160\pi^2 B^2 r^6} R,$$

avec  $R$  le taux de flip du néodyme  $g_g$  est le facteur  $g$  de la transition étudiée,  $r$  est la distance néodyme - yttrium

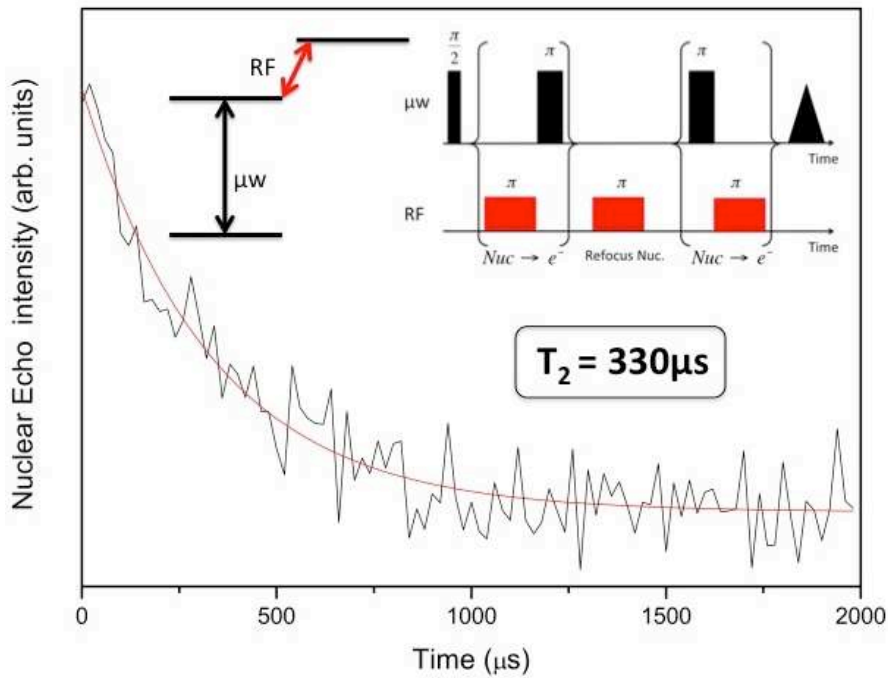
De plus, quelle que soit l'orientation, nous pouvons voir que l'éclatement des fréquences nucléaires de l'yttrium par rapport à la fréquence centrale est plus faible que dans le cas du cristal Er : YSO<sup>23</sup>. En effet, l'éclatement est de l'ordre de 0.8 MHz pour Er : YSO alors qu'il n'est au maximum que de 0.35 MHz dans notre cas, ce qui signifie que les ions yttrium proches du néodyme sont beaucoup plus sensibles aux flips des ions yttrium distants que ne le sont les ions yttrium couplés à l'erbium. Nous pourrions donc nous attendre à des temps de cohérence plus longs dans le cas de l'erbium que dans le néodyme étant donné que l'erbium est entouré d'une cage isolée des fluctuations de la matrice or ce n'est pas le cas. Les études menées sur Er : YSO au laboratoire (travaux non publiés) ont révélé des  $T_2$  de l'ordre de la centaine de nanoseconde à 4.2K et des  $T_1$  de l'ordre de la milliseconde à la même température. Dans notre cas, les  $T_1$  et  $T_2$  sont supérieurs d'un à deux ordres de grandeur selon l'orientation du tenseur  $g$ . Nous pouvons donc avancer la même explication que précédemment. Le facteur  $g$  du néodyme étant bien plus faible que celui de l'erbium, le néodyme est bien moins sensible aux fluctuations magnétiques de l'environnement et il induit lui même moins de perturbations au niveau des yttriums voisins.

## 4 Mesure du temps de cohérence hyperfin

Nous avons pu voir dans les paragraphes précédents quels sont les mécanismes responsables de la limitation des temps de cohérence des transitions Zeeman. Forts de ces résultats, nous avons voulu sonder les perspectives que pouvaient apporter les niveaux hyperfins pour le stockage de l'information. Ces niveaux étant plus isolés de l'environnement, nous pouvons en effet espérer des temps de cohérence beaucoup plus longs. Ceci pourrait permettre par exemple la mise au point d'une mémoire quantique permettant la réémission du photon stocké à la demande dans le cadre du protocole d'AFC <sup>6</sup>.

Les expériences sur les niveaux hyperfins ont été menées au Center for Advanced Electron Spin Resonance à l'université d'Oxford, en collaboration avec John Morton et Richard George. L'objectif de l'étude était de sonder les niveaux hyperfins et de mesurer un ou plusieurs  $T_2$  par des séquences ENDOR (cf. chapitre 2). Le cristal a été orienté de telle sorte que le champ magnétique était colinéaire à l'axe  $D_1$ . Cette orientation a été motivée à la fois par le fait que cette orientation a donné les meilleurs temps de cohérence pour les niveaux Zeeman mais aussi puisqu'elle permet la meilleure séparation en énergie des transitions entre les deux sites.

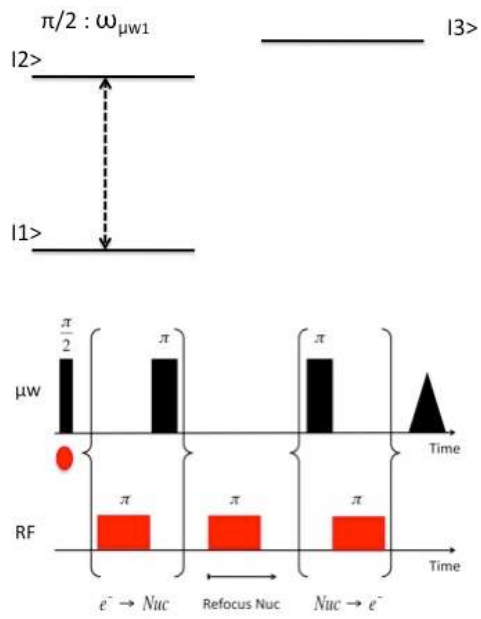
Nous avons réussi à mesurer un  $T_2$  hyperfin d'une valeur de  $330\mu s$  (Figure 28) à 5.3K grâce à une séquence de transfert de cohérence des niveaux électronique vers les niveaux nucléaires mise au point par J. Morton *et al.*<sup>41,42</sup>. Il n'a malheureusement pas été possible d'identifier les niveaux hyperfins mis en jeu dans ce transfert de cohérence. En effet, étant donné que nous avons utilisé un cristal dopé avec du néodyme en abondance naturelle, les deux isotopes possédant une structure hyperfine étaient présents dans le cristal. Pour pouvoir discriminer les deux isotopes, il aurait fallu pouvoir prédire la position des transitions hyperfines en utilisant le tenseur hyperfin  $\vec{A}$  qui n'a pas encore été déterminé à ce jour. Nous n'avons donc pas pu mener une étude complète des temps de cohérence hyperfins en fonction de la température, de l'isotope ou de l'orientation mais cette valeur est très encourageante (plus de 30 fois plus longue que les temps de cohérence Zeeman) et ouvre la voie à l'implémentation des protocoles de stockage dans les niveaux hyperfins du néodyme.



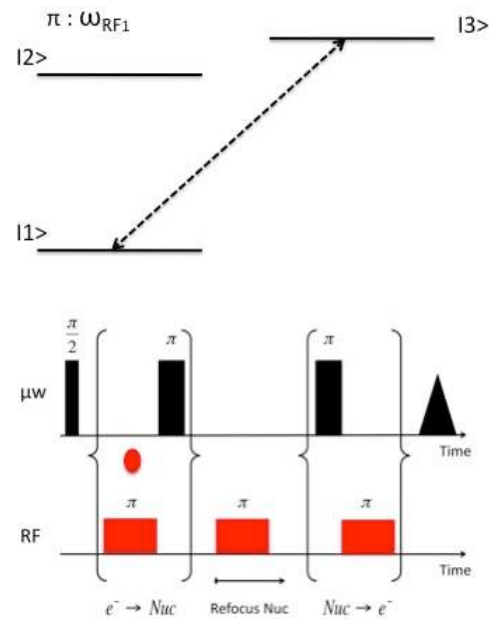
**Figure 28 :** déclin du  $T_2$  hyperfin mesuré à travers une séquence de transfert cohérent. En insert, le détail de la séquence.

La séquence de transfert se déroule en six étapes et fait intervenir trois niveaux. Deux transitions ( $|1\rangle$  vers  $|2\rangle$ ) sont sondés par une diode micro-onde alors que la troisième ( $|2\rangle$  vers  $|3\rangle$ ) est lui excité par radiofréquences. Les six étapes de la séquence de transfert sont présentées en Figure 29 *a-f*. Dans un premier temps une impulsion micro-onde  $\pi/2$  est appliquée entre les niveaux  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  afin de placer les spins dans un état de superposition (*a*). Deux impulsions  $\pi$  sont ensuite utilisées pour transférer la cohérence des niveaux électroniques vers le noyau. Le premier pulse  $\pi$  est un pulse radiofréquence, à la fréquence de résonance des niveaux  $|2\rangle$  et  $|3\rangle$  ( $\omega_{23}$ ) qui permet de transférer la superposition entre les niveaux  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  vers les niveaux  $|1\rangle$  et  $|3\rangle$  (*b*). Le second pulse  $\pi$  est une impulsion microonde qui va transférer la population du niveau  $|1\rangle$  vers le niveau  $|2\rangle$  (*c*). A l'issue de ces impulsions nous avons donc transféré la cohérence entre deux niveaux hyperfins. Comme dans le cas des niveaux électroniques, les spins nucléaires vont ensuite déphaser. Une impulsion  $\pi$  radiofréquence va permettre de rephaser le paquet de spin (*d*). Pour pouvoir observer l'écho il faut ensuite effectuer le processus inverse en transférant d'abord la cohérence  $|2\rangle - |3\rangle$  vers les niveaux  $|1\rangle - |3\rangle$  à l'aide d'une impulsion  $\pi$  microonde (*e*). Enfin une dernière impulsion  $\pi$  radiofréquence permet de retourner à l'état initial et d'observer un écho de spin (*f*). Le déclin est

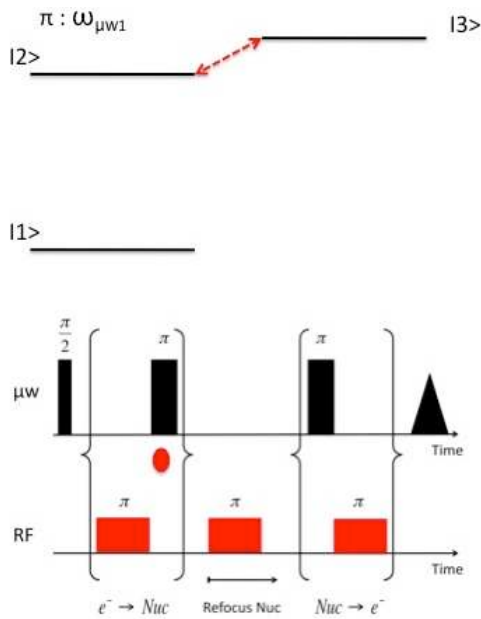
observé en enregistrant l'intensité de l'écho en fonction de la séparation entre l'impulsion la première et la seconde impulsion  $\pi$  micro-onde ( $d$ ).



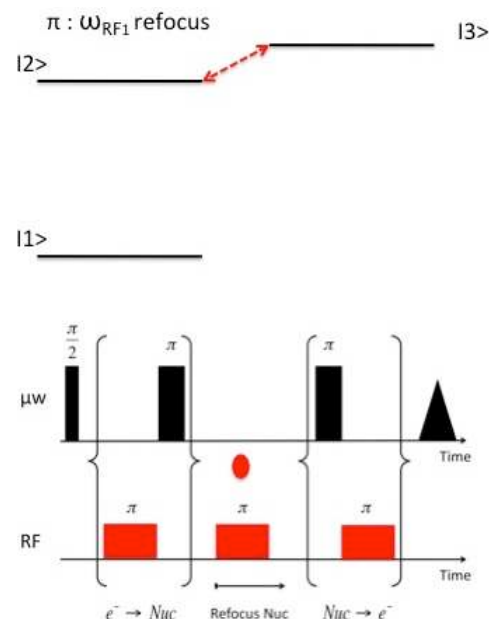
a



b



c



d

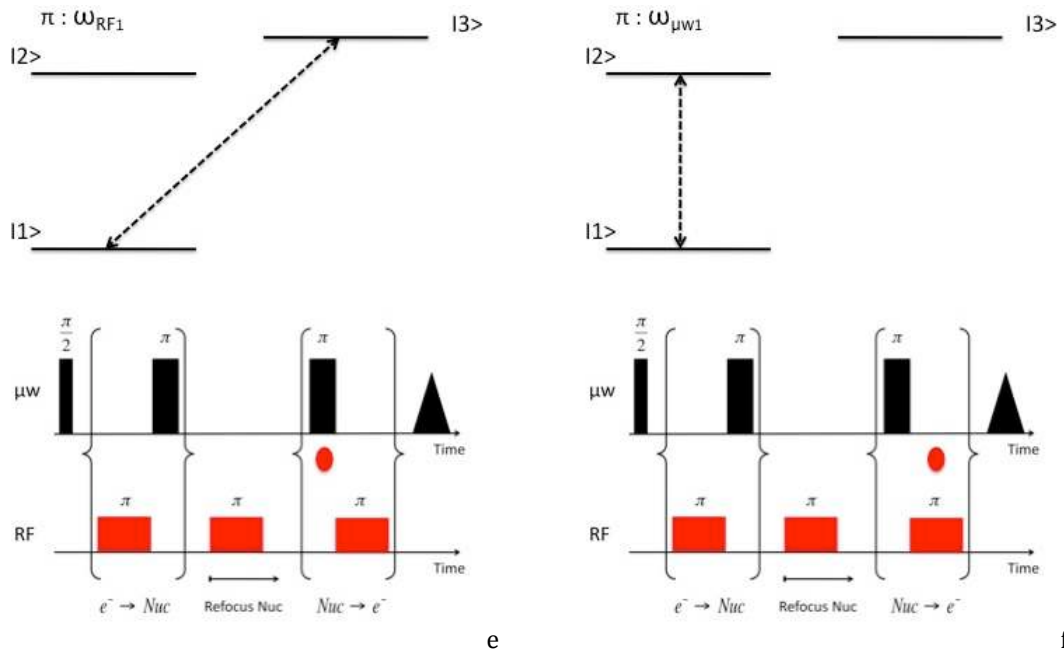


Figure 29 a-f: détail de la séquence utilisée pour mesurer le  $T_2$  hyperfin.

Nous avons donc réussi à transférer la cohérence électronique vers les niveaux nucléaires, néanmoins, avec la séquence utilisée pour mesurer le  $T_2$ , il n'est pas possible de mesurer la fidélité du stockage (à savoir comparer la phase de l'impulsion  $\pi/2$  micro-onde et la phase de l'écho reconstitué). Or c'est une donnée très importante pour les applications de stockage quantique. Nous avons donc essayé de mesurer la fidélité du stockage dans Nd : YSO en nous basant sur l'expérience menée par Morton *et al.*<sup>41</sup> dont la séquence est présentée en Figure 30.

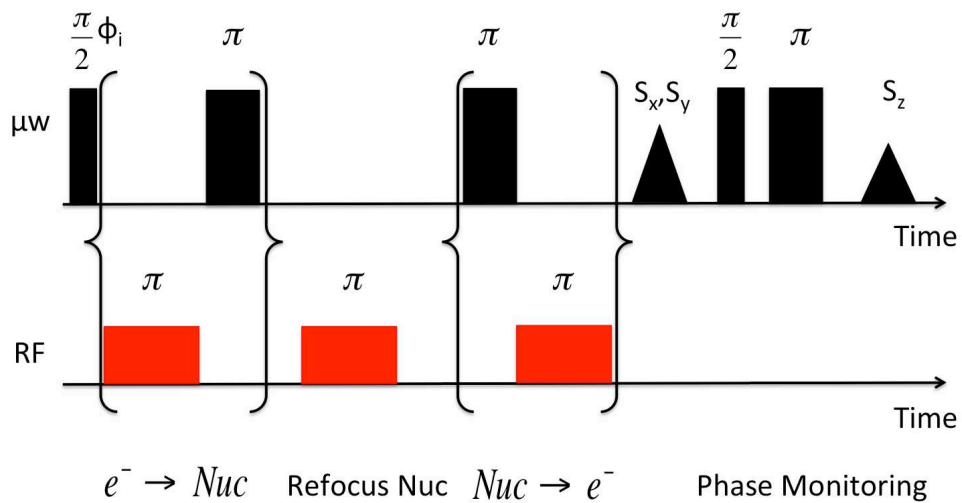


Figure 30 : séquence mise au point JIL Morton *et al.*<sup>41</sup> pour la mesure de la fidélité de l'expérience de stockage.

Cette séquence permet la mesure complète de la matrice densité de l'état stocké et réémis. Le principe en est le suivant :

- 6 états initiaux différents sont étudiés par la séquence :  $\pm X, \pm Y$  sont obtenus à l'aide d'une impulsion  $\pi/2$  dont la phase est contrôlée.  $-Z$  est obtenu à l'aide d'une impulsion  $\pi$  et  $Z$  ne nécessite aucune préparation particulière étant donné que c'est l'état naturel du système à l'équilibre.
- L'écho généré par la première partie de la séquence est détecté selon X et Y et permet d'obtenir les éléments  $\sigma_x, \sigma_y$  de la matrice densité.
- Enfin, le dernier élément,  $\sigma_z$ , est mesuré via l'application d'un écho de Hahn après un temps T inférieur à  $T_{1e}$ .

La matrice densité de l'état stocké est ensuite comparée à celle de l'état initial et permet une mesure de la fidélité. Dans notre cas, nous n'avons malheureusement pas réussi à réaliser une tomographie complète de la matrice densité. En effet, dans certains cas ( $-X$  par exemple), le transfert s'effectuait avec un très mauvais rendement car une majorité des ions se retrouvent en Z (l'intensité de l'écho de Hahn était bien plus importante que celle de l'écho obtenu après la séquence de transfert). La Figure 31 présente les résultats obtenus pour un état initial  $+Y$  (a) et  $-X$  (b). Pour l'état initial  $-X$ , le transfert est peu efficace étant donné qu'une majeure partie des ions est détectée selon Z.

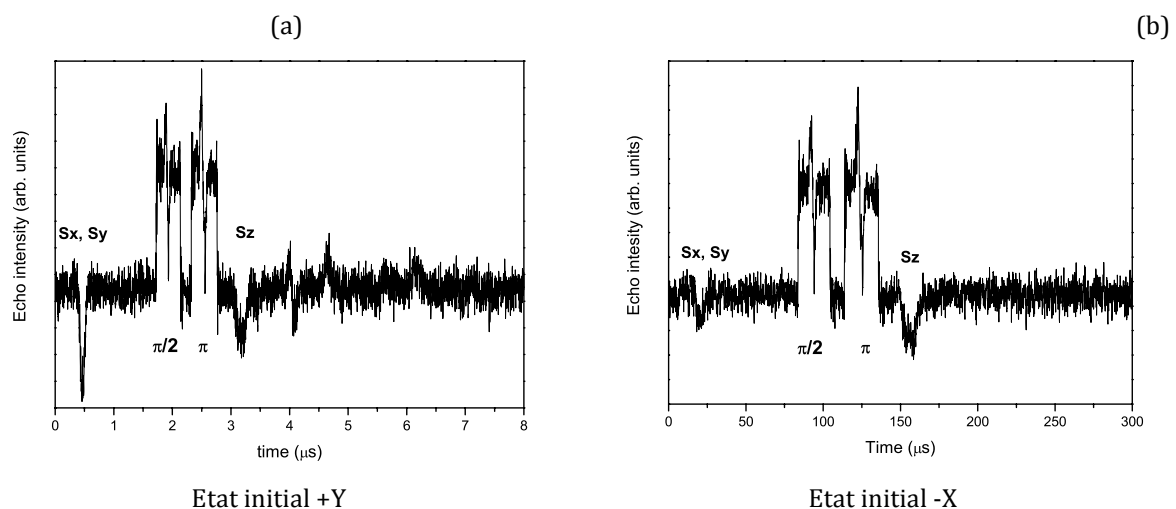


Figure 31 : Résultats de la séquence utilisée pour la tomographie des états  $+Y$  (a) et  $-X$  (b). Du fait de l'intensité de l'écho  $+Y$ , des échos secondaires sont observés à 4, 5 et 6  $\mu s$ .



Ce résultat n'est pas définitif, en effet, nous avons réalisé cette expérience pour un niveau hyperfin quelconque. Il se peut donc que d'autres niveaux (et d'autres orientations) soient plus prometteurs. Malheureusement il n'a pas été possible de pousser plus loin nos investigations à la fois par manque de temps mais aussi car nous ne disposons pas d'un cristal isotopiquement pur, qui nous aurait permis une meilleure caractérisation des niveaux étudiés, à savoir la détermination du tenseur hyperfin et l'évolution du temps de cohérence en fonction de l'orientation du champ magnétique.

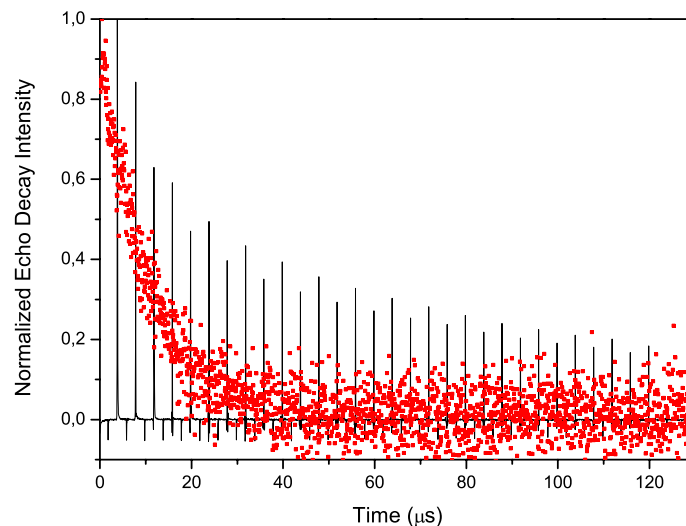
Nous avons néanmoins pu montrer que les niveaux hyperfins sont prometteurs pour une utilisation dans les protocoles de stockage puisqu'ils permettraient le développement de mémoires avec réémission du photon à la demande.

## **5 Conclusion**

Nous avons pu voir tout au long de ce chapitre que Nd : YSO est un matériau très intéressant pour les mémoires quantiques. Nous avons, en effet pu mesurer un  $T_1$  Zeeman supérieur à 1 seconde à 1.8K avec un éclatement en énergie de 10 GHz, ce qui en fait le plus long temps de vie de population mesuré dans un ion Kramers par RPE pulsée à notre connaissance malgré le fort éclatement en énergie. Nous avons aussi pu étudier et améliorer la compréhension des mécanismes responsables de la diffusion spectrale dans ce matériau. Il s'avère que celle-ci est principalement causée par des interactions néodyme-néodyme bien que le taux de dopage du cristal soit très faible (30ppm). Le faible facteur  $g$  du néodyme en comparaison de celui de l'erbium<sup>21</sup> permet à l'ion d'être relativement bien isolé de son environnement, ce qui lui confère donc des temps de cohérence plus long. Néanmoins, nous avons pu observer des interactions  $Y^{3+} - Nd^{3+}$  et identifier les yttriums mis en jeu. Cette interaction pourrait être intéressante car elle ouvre la voie à un système manipulable à la fois optiquement et en appliquant un champ magnétique ou des radiofréquences, ce qui n'est malheureusement pas possible avec Er : YSO (temps de cohérence Zeeman trop courts) ou Er : CaWO<sub>4</sub>, qui présente certes des propriétés intéressantes en RPE<sup>43</sup> mais dans lequel il n'est pas possible de creuser de trous persistants en optique du fait de la diffusion spectrale<sup>44</sup>.

Nous avons enfin pu réaliser un transfert de cohérence des niveaux électroniques vers les niveaux hyperfins (nucléaires) et mesurer un  $T_2$  de  $330\mu s$ , ce qui ouvre la voie à des travaux intéressants en optique. Pour l'instant ce résultat n'est qu'une démonstration du potentiel du matériau, il faudrait mener des études plus poussées, notamment déterminer le tenseur hyperfin pour chaque isotope et réaliser une étude systématique des propriétés de cohérence des niveaux hyperfins. L'étude d'un cristal dopé à 10ppm en  $^{145}Nd$  (à 95%) très récemment élaboré au laboratoire permettra de palier à ce manque. Enfin l'utilisation de séquences permettant un découplage entre l'ion néodyme et la matrice (CPMG<sup>45,46</sup>) a permis de considérablement augmenter les temps de cohérence des transitions Zeeman (passage de 10 à  $30\mu s$ , cf. Figure 32) ce qui permet d'envisager des résultats très intéressants pour les transitions hyperfines.

Pour conclure, nous avons donc un système plus efficace qu'Er : YSO pour le stockage de l'information quantique même si celui-ci présente le grand avantage d'être directement intégrable dans les réseaux télécoms existants.



**Figure 32 : Mesure de la perte de cohérence par écho 2P et par la séquence de CPMG (pics noirs).**

## 6 Bibliographie

- <sup>1</sup> Pidol, L., 2004. *Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma Monocristaux à base de silicates de lutécium*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- <sup>2</sup> Lu, Q. & Li, J., 2011. Low-temperature synthesis of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>3+</sup> powders using mesoporous silica and their luminescence properties. *Optical Materials*, 33(3), pp.381-384.
- <sup>3</sup> Kaminskii, A. et al., 2010. New passively Q-switched LD-pumped self-Raman laser with single-step cascade SE → SRS wavelength conversion on the base of monoclinic Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystal. *Laser Physics Letters*, 7(4), pp.270-279.
- <sup>4</sup> Usmani, I. et al., 2010. Mapping multiple photonic qubits into and out of one solid-state atomic ensemble. *Nature Communications*, 1(1), pp.1-7.
- <sup>5</sup> Baldit, E., 2006. *Effets résonants et cohérents dans un cristal dopé aux ions erbium: oscillations cohérentes de population et transparence induite électromagnétiquement*. Thèse de doctorat, Université Paris-XI.
- <sup>6</sup> Clausen, C. et al., 2011. Quantum storage of photonic entanglement in a crystal. *Nature*, 469, p.508-511.
- <sup>7</sup> Longdell, J.J. et al., 2005. Stopped Light with Storage Times Greater than One Second Using Electromagnetically Induced Transparency in a Solid. *Physical Review Letters*, 95(6), pp.2-5.
- <sup>8</sup> <http://www.scientificmaterials.com/products/yso.php>, Juillet 2011.
- <sup>9</sup> Ikesue, A. et al., 2007. Fabrication and laser performance of polycrystal and single crystal Nd:YAG by advanced ceramic processing. *Optical Materials*, 29(10), pp.1289-1294.
- <sup>10</sup> Clausen, C. et al., 2011. Quantum storage of photonic entanglement in a crystal. *Nature*, pp.1-5.
- <sup>11</sup> Delpoux, O., 2005. *Utilisation du spin électronique pour sonder la matière organique primitive contemporaine de l'apparition des planètes et de la vie : apport de la RPE impulsionnelle*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- <sup>12</sup> Bodziony, T., 2008. On possible existence of a new Er centres in LiNbO<sub>3</sub>:Er, Tm. *Optical Materials*, 31(2), pp.149-154.
- <sup>13</sup> Almanac Bruker Biospin 2008
- <sup>14</sup> Shannon, R.D. and Prewitt, C.T., 1969, *Acta Cryst. B*, 25, 925
- <sup>15</sup> Maksimov, B. A. et al., 1970, *Krystallografiya*, 15, 926
- <sup>16</sup> Liu, G. and Jacquier, B. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer.
- <sup>17</sup> Fiche ICSD, 'Wang, J.-G.', 'Tian, S.-J.', 'Li, G.-B.', 'Liao, F.-H.', 'Jing, X.-P.', *Materials Research Bulletin*, 2001, 36, 1855 – 1861 MRBUAC.
- <sup>18</sup> Pilbrow, J. R. and Lowrey M. R., 1980, *Physica*, 101B, 233-238.
- <sup>19</sup> Mabbs, F.E. and Collison, D. 1992, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, *Studies in Inorganic Chemistry*, 16, Elsevier.

- <sup>20</sup> Schonland, D.S., 1959, Proc. Phys. Soc. (London), 73, 788
- <sup>21</sup> Guillot-Noël, O. et al., 2006. Hyperfine interaction of Er<sup>3+</sup> ions in Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: An electron paramagnetic resonance spectroscopy study. *Physical Review B*, 74(21), pp.1-8.
- <sup>22</sup> Böttger, T. et al., 2006. Optical decoherence and spectral diffusion at 1.5μm in Er<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> versus magnetic field, temperature, and Er<sup>3+</sup> concentration. *Physical Review B*, 73(7), pp.1-16.
- <sup>23</sup> Guillot-Noël, O. et al., 2007, Direct observation of rare-earth-host interactions in Er:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. *Physical Review B*, 76(18), pp.2-5.
- <sup>24</sup> Mims, B. W. , Nasau, K. and McGee J.D., 1961. Spectral diffusion in electron resonance lines, *Physical Review*, 123.
- <sup>25</sup> Bloembergen, N., Purcell, E. M. and Pound R.V. 1948, *Physical Review*, 73, 679.
- <sup>26</sup> Abragam, A. and Bleaney B., 1970, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, London.
- <sup>27</sup> Orbach, R. and Stapelton, H. J. 1972, in *Electron Paramagnetic Resonance*, edited by S. Geschwind, Plenum, New York, p. 121.
- <sup>28</sup> Böttger, T. et al., 2009n Effects of magnetic field orientation on optical decoherence in Er<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. *Physical Review B*, 79(11), pp.1-8.
- <sup>29</sup> Schweiger A. and Jeschke G., 2001, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*, Oxford University Press.
- <sup>30</sup> Bai, Y.S. and Fayer, M.D., 1989, Time scales and optical dephasing measurements: investigation of dynamics in complex systems, *Physical Review B*, 39, 11066.
- <sup>31</sup> Boscaino, R. & Gelardi, F.M., 1992. Instantaneous diffusion in spin-echo dynamics: A frequency-domain experimental investigation. *Physical Review B*, 46(22), pp.550-558.
- <sup>32</sup> Agnello, S. et al., 2001. Instantaneous diffusion effect on spin-echo decay: Experimental investigation by spectral selective excitation. *Physical Review B*, 64(17), pp.1-5.
- <sup>33</sup> Levenson, M.D. and Kano, S.S. 1988, *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*, Academic Press, New York, p. 228.
- <sup>34</sup> Mims, W.B. 1968, Phase Memory In Electron Spin Echoes Lattice Relaxation Effects in CaWO<sub>4</sub>-Er, Ce, Mn, *Physical Review*, 168, 2, 370.
- <sup>35</sup> Klauder, J.R. and Anderson P.W. 1962, Spectral Diffusion Decay in Spin Resonance Experiments, *Physical Review*, 125, 3, 912
- <sup>36</sup> Herzog, B. and Hahn E.L. 1956, Transient Nuclear Induction and Double Nuclear Resonance in Solids, *Physical Review*, 103, 1, 148-166.
- <sup>37</sup> Thiel, C.W., Böttger, T. & Cone, R.L., 2011. Rare-earth-doped materials for applications in quantum information storage and signal processing. *Journal of Luminescence*, 131(3), pp.353-361.
- <sup>38</sup> Liu G. K. and Cone R. L. 1990, Laser-Induced Instantaneous Spectral Diffusion In Tb<sup>3+</sup> Compounds As Observed In Photon-Echo Experiments, *Physical Review B*, 41, 10, 6193-6200

- <sup>39</sup> Huang, J. et al., 1989. Excess dephasing in photon-echo experiments arising from excitation-induced electronic level shifts. *Physical Review Letters*, 63(1), pp. 78-81.
- <sup>40</sup> Thiel, C.W. et al., 2010. Optical decoherence and persistent spectral hole burning in Er<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub>. *Journal of Luminescence*, 130(9), pp.1603-1609.
- <sup>41</sup> Morton, J.J.L. et al., 2008. Solid-state quantum memory using the <sup>31</sup>P nuclear spin. *Nature*, 455(7216), pp.1085-1088.
- <sup>42</sup> Brown, R. et al., 2011. Coherent State Transfer between an Electron and Nuclear Spin in <sup>15</sup>N@C<sub>60</sub>. *Physical Review Letters*, 106(11), pp.2-5.
- <sup>43</sup> Bertaina, S. et al., 2007. Rare-earth solid-state qubits. *Nature nanotechnology*, 2(1), p.39-42.
- <sup>44</sup> I. Lorgeté, travaux non publiés.
- <sup>45</sup> Carr, H.Y. & Purcell, E.M., 1954. Effects of Diffusion on Free Precession In Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Physical Review*, 94(3), p.630-638.
- <sup>46</sup> Meiboom, S. and Gill, D. 1958, Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, *Review of Scientific Instruments*, 29, 8, 688-691.

# Chapitre 4 : Etude de $\text{Er}^{3+}$ : $\text{YLiF}_4$

---



# 1 Présentation du cristal de Er : YLF

## 1.1 Introduction

L'étude du cristal de Er :  $YLiF_4$  a été motivée par le fait qu'il présente des raies ayant une finesse spectrale très importante (des travaux réalisés par R. MacFarlane *et al.*<sup>1</sup> ont mis en avant des transitions Zeeman ayant une largeur de 75 MHz sous un champ magnétique de 74 G) ce qui peut représenter un avantage non négligeable pour son utilisation dans le traitement de l'information quantique. En effet, la finesse des raies Zeeman permet d'avoir directement accès aux transitions hyperfines du cristal en optique<sup>2,3,4</sup>. Les transitions hyperfines étant plus isolées de l'environnement que les transitions Zeeman, elles s'avèrent être des candidates de choix pour l'établissement d'un système en  $\omega$  en vue de la mise au point de mémoires quantiques. Notons toutefois que la forte concentration en spins nucléaires que présente le matériau (le lithium et le fluor ont des moments magnétiques très importants cf. 1.2) pourrait s'avérer dommageable pour les propriétés de cohérence. Néanmoins, des travaux menés au laboratoire ont montré que des matrices présentant de fortes concentrations en moment magnétiques ne sont pas forcément rédhibitoires pour l'obtention de temps de cohérence compatibles avec les mémoires quantiques. En effet, des  $T_2$  optiques de l'ordre de 500  $\mu$ s sans champ magnétique ont été mesurés dans un cristal de  $La_2(WO_3)_4$  alors que le lanthane et le tungstène présentent tous deux des moments magnétiques importants<sup>5</sup>. Enfin, un des avantages majeur de ce cristal réside dans le fait que la transition à 1.53  $\mu$ m de l'ion erbium est déjà un standard dans toutes les communications par fibres optiques. Une mémoire quantique à base d'erbium permettrait d'utiliser plus facilement les réseaux déjà existants.

Etant donné que des études précédentes<sup>1, 6</sup> ont montré que les performances (en terme de temps de cohérence) du cristal sont nettement améliorées par l'application d'un champ magnétique, nous avons étudié les propriétés de cohérence du cristal sous champ. Nous ferons dans un premier temps une brève présentation de la structure cristalline du cristal de  $YLiF_4$  pour ensuite présenter l'étude des niveaux Zeeman sous champ magnétique. Forts de ces premiers résultats nous avons ensuite entrepris de sonder les niveaux hyperfins à la fois sans champ magnétique et avec l'application d'un champ magnétique.



## 1.2 Présentation du cristal

### L'ion $Er^{3+}$

L'erbium est présent à l'état naturel sous 7 isotopes différents répertoriés dans le Tableau 1. Un seul isotope, l'erbium 167 présente un spin nucléaire non nul et donc une structure hyperfine qui sera étudiée plus en détail dans la partie 3.

**Tableau 1 : abondance relative des différents isotopes de l'erbium et valeur du spin nucléaire.**

Isotope	Abondance naturelle	Spin nucléaire
$^{164}\text{Er}$	1.6%	0
$^{166}\text{Er}$	33.4%	0
$^{167}\text{Er}$	22.9%	7/2
$^{168}\text{Er}$	27.1%	0
$^{170}\text{Er}$	14.9%	0

La transition optique considérée dans notre étude est la transition entre le niveau de champ cristallin  $^4I_{15/2}(0)$  et le niveau de champ cristallin supérieur  $^4I_{13/2}(0)$ . Cette transition a lieu à 1536nm et est utilisée, par exemple, dans les amplificateurs à fibre dopés à l'erbium pour l'amplification des télécommunications longues distances dans les fibres optiques. L'erbium étant un ion Kramers, il a de plus été possible d'étudier le doublet Zeeman du niveau fondamental de champs cristallin  $^4I_{15/2}(0)$  par RPE. Nous avons donc pu étudier l'erbium par deux méthodes complémentaires, la spectroscopie optique et la RPE ce qui nous a permis de croiser les données obtenues.

### La matrice $YLiF_4$

$YLiF_4$  présente a priori ne nombreux avantages en tant qu'hôte pour les ions de terres rares :

- Etant donné que l'ion yttrium est un constituant de la matrice et qu'il a un rayon très proche de celui de l'erbium (moins de 0.01 Å d'écart cf. Tableau 2), le dopage est très facile (des substitutions en erbium à des taux de 40% ne sont pas rares<sup>7</sup>).

- Le cristal est aussi facile à croître, en effet, sa température de fusion est peu élevée (1100°C) et il présente une fusion congruente.
- Le cristal a une symétrie élevée ce qui limite le nombre de sites possibles dans lesquels l'erbium peut s'insérer.
- Les deux derniers arguments jouent en faveur de transitions optiques fines qui seront peu élargies de façon inhomogènes.

**Tableau 2 : rayons ioniques selon Shannon et Prewitt<sup>8</sup> pour une coordinance 6.**

Elément	$Y^{3+}$	$Nd^{3+}$	$Er^{3+}$
R (Å) – coord. 6	0.892	0.995	0.881

Malheureusement, cette matrice est loin d'être aussi muette d'un point de vue magnétique que ne l'est YSO. En effet, comme le montre le Tableau 3, tous les isotopes du lithium et du fluor ont un moment magnétique élevé. Nous avons pu voir dans le chapitre 3 que les interactions spin-matrice sont dommageables pour les propriétés de cohérence. Ce cristal devrait donc a priori être un mauvais candidat pour les mémoires quantiques. Néanmoins, des travaux réalisés au laboratoire<sup>5</sup> ont montré qu'il n'y a pas toujours un lien direct entre propriété de cohérence et concentration en moments magnétiques dans la matrice. De plus, il est possible de diminuer les perturbations de la matrice sur l'ion soit en appliquant un champ magnétique qui aura pour effet de geler les fluctuations de spins<sup>1</sup>, soit en utilisant des séquences d'impulsions particulières qui permettent un découplage ion-matrice, comme la séquence CPMG<sup>9</sup>.

**Tableau 3 : abondances relatives et moments magnétiques des constituants de  $YLiF_4$ .**

Elément	Abondance Naturelle (%)	Spin	Moment Nucléaire ( $\mu_N$ )
$^{89}Y$	100	1/2	-0.137
$^6Li$	7.43	1	0.82
$^7Li$	92.57	3/2	3.26
$^{19}F$	100	1/2	2.63

$YLF$  cristallise selon une maille tétragonale de symétrie  $I_{4_1/a}$  (n° 73709,  $V = 286.4 \text{ \AA}^3$ ). Les paramètres de maille sont présentés dans le Tableau 4. Les axes

cristallo-physiques du cristal sont confondus avec les axes cristallographiques (a,b et c).

**Tableau 4 : valeur des paramètres de maille du cristal de YLiF<sub>4</sub> d'après [10].**

Paramètre	valeur
a = b	5.164 Å
c	10.741 Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90°

La Figure 1 présente la position des atomes constituant la maille d'YLiF<sub>4</sub>. L'yttrium (ou l'erbium) est entouré de huit fluors séparés en deux groupes de quatre. Le premier groupe est à une distance de  $2.2439 \pm 0.0011$  Å et le second groupe se trouve à une distance de  $2.2969 \pm 0.0011$  Å. Si l'on compare aux plus proches voisins de l'yttrium dans YSO (cf. chapitre 3), la distance moyenne Y<sup>3+</sup> - F<sup>-</sup> est plus courte que la distance moyenne Y<sup>3+</sup> - O<sup>2-</sup> ce qui signifie que les interactions terre rare - matrice seront plus importantes dans le cas d'YLF que dans le cas d'YSO. Les polyèdres de coordination où sont insérés les ions erbium sont de symétrie S<sub>4</sub> (à savoir qu'un axe C<sub>4</sub> est colinéaire à l'axe c et un plan miroir dans le plan (ab)) ce qui va simplifier l'allure du spectre RPE.

Les expériences de RPE ont été menées sur un cristal d'1 mm<sup>3</sup> découpé selon les axes a, b et c dopé à 100ppm en erbium à l'enrichissement naturel. Une aiguille de la même composition et de dimension 1x1x5 mm a été utilisée pour les caractérisations optiques. Ce cristal nous a été fourni par A. Toncelli et M. Tonelli de l'université de Pise.

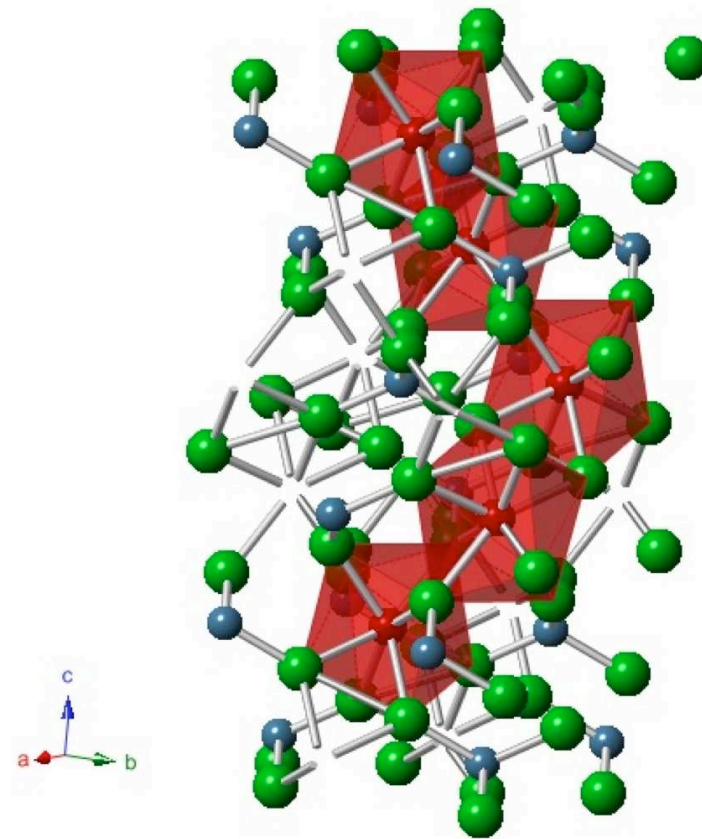


Figure 1 : représentation de la maille de YLF selon Garcia *et al.*[10]. Les polyèdres rouges correspondent aux ions yttrium ou erbium entourés de six ions fluor (en vert). Le lithium est présenté en bleu.

### 1.3 Montage expérimental et creusement de trou spectral

#### 1.3.1 Montage expérimental

L'étude a été menée au laboratoire Aimée Cotton (LAC) sous la supervision d'Ivan Lorgeré. Le laser utilisé est un laser à diode en cavité développé au LAC<sup>11,12</sup>. Ce laser permet une étude sur une large bande de fréquence (10GHz) avec une pente très rapide (jusqu'à plusieurs centaines de MHz/ $\mu$ s) et une finesse d'une centaine de kHz. Les spectres large bande ont été réalisés en utilisant l'ASE (Amplified Spontaneous Emission) d'un EDFA (Erbium Doped Fiber Amplifier) puis enregistrés sur un analyseur de spectre optique (OSA) ayant une résolution de 0.01 nm.

La spectroscopie à haute résolution et le creusement de trou spectral ont été réalisés avec un taux de chirp allant de 2 à 200 MHz/ $\mu$ s, la forme des impulsions a été façonnée en utilisant un générateur de formes arbitraires

(AWG). Le signal a été amplifié par l'EDFA et détecté via une photodiode à avalanche (APD).

Enfin, les échos à deux impulsions (écho 2P) ont été réalisés en utilisant deux modulateurs acousto-optiques en double passage (AOM, 40MHz de bande passante). L'écho est détecté selon une géométrie colinéaire grâce à une APD.

L'échantillon était placé dans un cryostat à bain d'hélium permettant de l'étudier dans une gamme de température variant de 1.2 à 20K. Les mesures sous champ magnétique ont été réalisées en plaçant l'échantillon entre les pôles d'un aimant permanent d'environ 2.2T. La Figure 2 présente le montage expérimental utilisé.

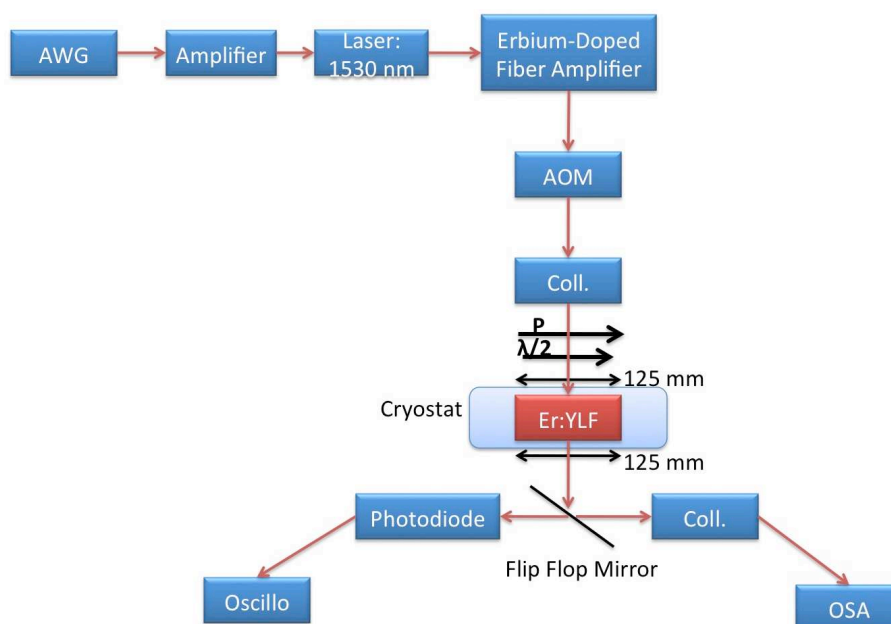


Figure 2 : schéma du montage optique utilisé pour l'ensemble des caractérisations.

### 1.3.2 Spectroscopie de creusement de trou spectral

La spectroscopie de creusement de trou spectral (ou spectral hole burning, couramment désignée par hole burning) est une technique qui consiste à exciter, de façon sélective, une transition élargie de façon inhomogène par un faisceau laser plus fin spectralement. L'excitation laser (de fréquence  $\omega_0$ ) transfère les ions dont les transitions sont en résonance avec  $\omega_0$  de l'état fondamental vers l'état excité creusant ainsi un trou dans le profil d'absorption à la même fréquence. L'absorption est alors mesurée par un faisceau sonde dont l'intensité est suffisamment faible pour ne pas altérer les populations. Le spectre doit alors se composer d'un trou central à  $\omega_0$ , de trous secondaires (cf. 3.1) et

d'anti-trous. Les trous sont le résultat de la diminution de la population de certains niveaux de départ alors que les anti-trous résultent de l'augmentation de la population d'autres niveaux de départ. La position des trous et des anti-trous est fonction de l'éclatement des niveaux hyperfins de l'état fondamental et de l'état excité.

La durée de vie du trou central permet d'accéder au temps de vie moyen des niveaux hyperfins du niveau fondamental, c'est à dire le temps que met la population pour se redistribuer entre les niveaux hyperfins. Enfin lorsque le laser a une finesse supérieure à la largeur homogène, la largeur du trou est égale à deux fois la largeur homogène.

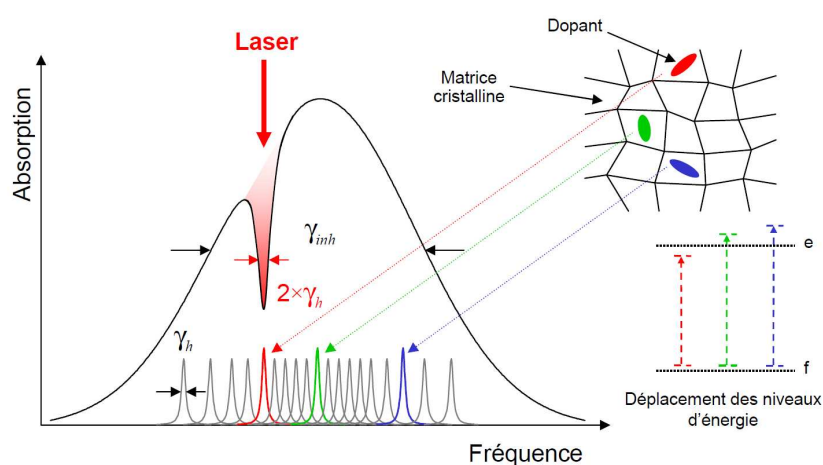


Figure 3 : schéma du principe du hole burning. L'excitation d'une transition élargie de manière homogène par un laser ayant une largeur spectrale inférieure à la largeur inhomogène crée un trou de largeur  $2\gamma_h$  (avec  $\gamma_h$  la largeur homogène d'une transition) [5].

## 2 Spectroscopie optique sous champ magnétique des niveaux Zeeman

Nous avons commencé notre étude par une caractérisation optique de la transition  ${}^4I_{15/2}(0) \rightarrow {}^4I_{13/2}(0)$ . Des résultats précédents<sup>1,6,13</sup> ayant montrés la nette amélioration des propriétés de cohérence de l'erbium dans YLF lorsqu'un champ magnétique est appliqué, nous avons voulu commencer par étudier les transitions Zeeman sous un champ magnétique de 2.2T pour mesurer les propriétés de relaxation de notre cristal. Sous champ magnétique, les deux doublets vont se séparer pour donner lieu à 4 transitions possibles.

Les spectres sous champ magnétique sont présentés en Figure 4 et Figure 5. Comme nous pouvons le voir, ceux-ci ne sont pas aisés à interpréter à première

vue. En effet, alors que nous nous attendions à quatre transitions, ce sont huit transitions que nous observons sur le spectre. Afin de pouvoir analyser ces différentes transitions et surtout de repérer la transition reliant les niveaux fondamentaux, nous avons utilisé la théorie du champ cristallin pour prédire la position des niveaux et leur comportement sous champ magnétique.

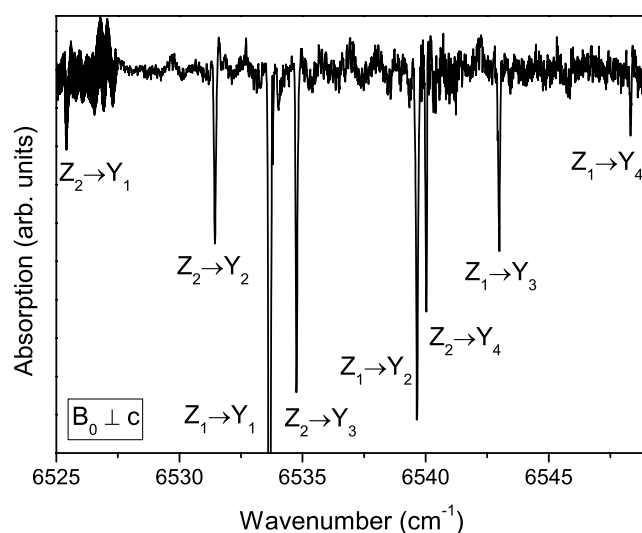


Figure 4 : spectre en absorption du cristal de  $\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4$  à 5K pour un champ magnétique de 2.2T perpendiculaire à l'axe c et une polarisation optique  $\pi$ .

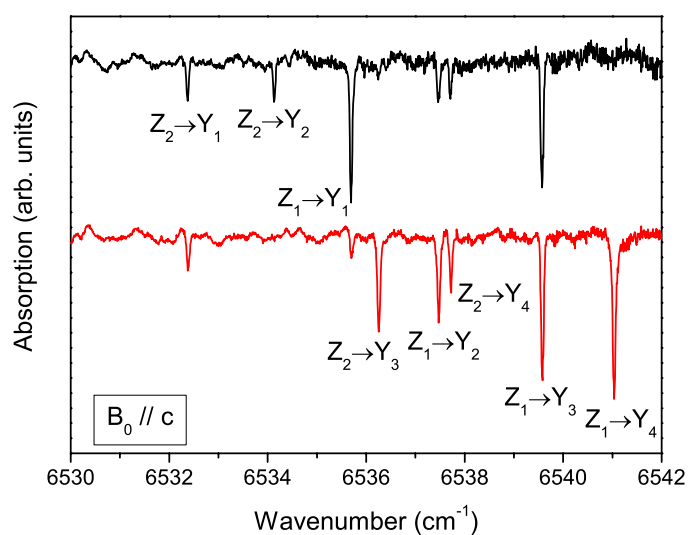


Figure 5 : spectre en absorption du cristal de  $\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4$  à 5K pour un champ magnétique de 2.2T parallèle à l'axe c avec une polarisation optique  $\pi$  (courbe noire, haut) et  $\sigma$  (courbe rouge, bas).

## 2.1 Notions de théorie du champ cristallin

Comme nous l'avons vu plus tôt (cf. 1.2), l'erbium substitue les ions yttrium qui sont dans un site de symétrie  $S_4$ . Afin de simplifier les calculs, les simulations de champ cristallin ont été réalisées dans une symétrie ponctuelle  $D_{2d}$  [20]. Dans une telle configuration le niveau excité et fondamental sont éclatés en huit doublets de Kramers (cf. Tableau 1, chapitre 1) pour le niveau  $^4I_{15/2}$  et 7 pour  $^4I_{13/2}$ .

Le calcul du diagramme de niveau d'énergie est basé sur la connaissance des fonctions électroniques de l'ion erbium dans YLF obtenu par la diagonalisation de l'hamiltonien suivant :

$$\text{Équation 1 : } \mathbf{H} = \mathbf{H}_{IL} + \mathbf{H}_{CC}$$

Avec  $H_{IL}$ , l'hamiltonien de l'ion libre et  $H_{CC}$ , l'hamiltonien de champ cristallin. Les interactions de l'ion libre peuvent s'écrire selon le formalisme de Carnall *et al.*<sup>14</sup> :

Équation 2 :

$$H_{IL} = H_0 + \sum_{k=1,2,3} E^k e_k + \zeta_{4f} A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} t_i T^i$$

Dans cette expression, les différents termes correspondent aux interactions électrostatiques intraconfigurationnelle, spin-orbite, électrostatique interconfigurationnelles et aux interactions à trois corps.  $H_0$  est la partie symétrique de l'hamiltonien de champ central vu par un électron, les  $E^k$  sont les paramètres de Racah,  $\zeta_{4f}$  est la constante de spin-orbite.  $E^k$  et  $A_{SO}$  sont respectivement les parties angulaires de la répulsion électrostatique et spin-orbite.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont associés aux interactions à deux corps et les  $T^i$  (paramètres de Judd) sont eux associés aux interactions à trois corps.  $G(G_2)$  et  $G(R_7)$  sont les valeurs propres des opérateurs de Casimir pour les groupes  $G_2$  et  $R_7$ <sup>15</sup>. Les interactions telles que l'interaction spin-spin ou l'interaction spin- autre orbite ne sont pas incluses dans ces calculs. Selon le formalisme de Wybourne<sup>16</sup>, l'hamiltonien de champ cristallin peut s'exprimer comme une somme des produits des paramètres de champ cristallin et des harmoniques sphériques  $Y_{kq}$  :



Équation 3 :

$$H_{CF} = \sum_{k=2}^{4,6} \sum_{q=0}^k \left[ B_q^k \left( C_q^{(k)} + (-1)^q C_{-q}^{(k)} \right) + i S_q^k \left( C_q^{(k)} - (-1)^q C_{-q}^{(k)} \right) \right]$$

avec

Équation 4 :

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}$$

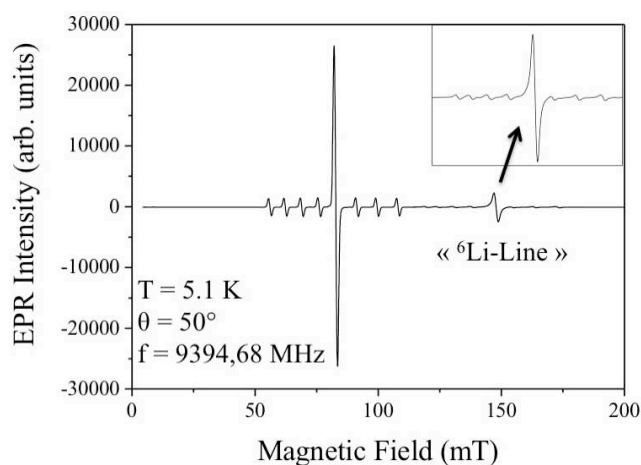
Le nombre de paramètres de champ cristallin  $B_q^k$  and  $S_q^k$  non égaux à zéro dépend de la symétrie du site d'insertion de l'ion lanthanide. Pour un site de symétrie  $D_{2d}$  l'hamiltonien de champ cristallin est composé de cinq paramètres de champ cristallin,  $B_q^k$ , à savoir :  $B_0^2$   $B_0^4$   $B_4^4$   $B_0^6$  et  $B_4^6$ .

Une fois ces paramètres déterminés, il est possible de prévoir l'ensemble des positions des niveaux d'énergie. Le meilleur moyen de tester la qualité de ces paramètres est de les utiliser pour prévoir la valeur du facteur  $g$ .

## 2.2 Etude du facteur $g$ et du tenseur hyperfin $A$ par RPE continue et détermination des niveaux de champ cristallin

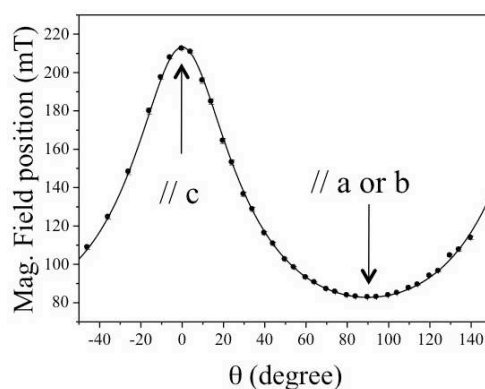
Nous avons mené une étude du facteur  $g$  dans les plans (ac) et (ab) étant donné la symétrie axiale du site où se situe l'ion erbium. Contrairement au néodyme dans YSO, le spectre est ici bien plus simple à interpréter. En effet, il se compose d'une seule raie Zeeman (d'une largeur de 30 MHz environ) entourée de transitions hyperfines dues au seul isotope à spin non nul de l'erbium (le nombre de transitions visibles dépend de l'orientation, elles sont parfois perdues dans la raie Zeeman). La Figure 6 présente l'allure du spectre RPE dans le plan (ac) pour une orientation de  $50^\circ$  par rapport à l'axe a. Nous pouvons voir sur ce spectre qu'en plus de la transition attendue, il existe une deuxième raie Zeeman d'intensité plus faible et entourée de transitions hyperfines. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature dans les cas d'Er : YLF<sup>2,3,4,17</sup> et d'Ho : YLF<sup>18</sup>. Il est dû à l'existence de deux isotopes du lithium,  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$ , ayant une taille différente. Ainsi, lorsque l'ion erbium est entouré de quatre ions  $^6\text{Li}$ , la maille est distordue et tout se passe comme si l'ion était dans un autre site. La faible probabilité d'un tel arrangement explique pourquoi l'intensité de la raie associée à cette classe

d'ion est faible. Ce doublement de raie est aussi observé en optique, comme nous pourrions le voir plus tard.



**Figure 6 : spectre RPE de Er : YLF dans le plan (ac). Modulation en amplitude de 3G, puissance micro-onde de 0.6mW, température de 5.1K.**

Nous avons utilisé la même méthode que celle présentée dans le chapitre 3 pour déterminer le facteur  $g$  de l'erbium dans YLF. Dans ce cas, le travail est bien plus aisé. En effet,  $g$  est constant dans le plan (ab), les variations n'ont lieu que dans les plans (ac) et (bc) et sont identiques étant donné que les axes a et b sont équivalents. De plus, du fait de la haute symétrie du site ( $D_{2d}$ ), une étude des variations angulaires sur  $90^\circ$  est suffisante. La Figure 7 présente la variation du facteur  $g$  de l'erbium dans le plan ac ainsi que le résultat de notre simulation. Nous pouvons voir que la simulation est en bon accord avec l'expérience et avec des mesures effectuées précédemment<sup>6,19</sup>. Les valeurs du facteur  $g$  ainsi déterminé sont présentées dans le Tableau 5.



**Figure 7 : variations angulaires du facteur  $g$  dans le plan (ac) ou (bc). Les rotations sont effectuées à l'aide d'un goniomètre manuel avec un pas de  $10^\circ$  à une température de 5.1K, une modulation en amplitude de 3G et une puissance de 0.6mW. Les points représentent les données expérimentales et la courbe est le résultat de la simulation.**

**Tableau 5 : valeurs du facteur  $g$  obtenues par RPE et par le calcul de champ cristallin.**

	$^4I_{15/2}(0)$ (RPE, expérimental)	$^4I_{15/2}(0)$ (CC, simulé)
$g_{//}$	3.147	3.433
$g_{\text{perp}}$	8.105	8.150

Une fois le facteur  $g$  déterminé de façon précise par l'expérience, nous avons pu le comparer à la valeur obtenue par le calcul de champ cristallin (Tableau 5). Les valeurs de  $B_q^k$  ont été optimisées à la fois par rapport au niveau de champ cristallin et du facteur  $g$ . L'erreur entre l'expérience et le calcul est très faible (inférieur à 10% à chaque fois) ce qui confirme que les  $B_q^k$  (Tableau 6) sont de bonne qualité. Nous avons donc utilisés ces paramètres pour mieux comprendre le comportement des transitions optiques sous champ magnétique.

**Tableau 6 : comparaison entre les valeurs des  $B_q^k$  obtenus par raffinement du facteur  $g$  et les valeurs initiales de la littérature.**

$B_q^k$	Ce travail	D'après la référence 20
$B_0^2$	405.12	323.07
$B_0^4$	-768.60	-753.83
$B_0^6$	-35.52	-43.60
$B_4^4$	-885.51	-1052.24
$B_4^6$	-654.20	-623.59

Les paramètres  $B_q^k$  que nous avons calculés diffèrent légèrement de ceux calculés par P. Porcher *et al.*<sup>20</sup>. En effet, même si ces derniers donnent une valeur correcte des niveaux d'énergie, ils ne permettaient pas d'obtenir le facteur  $g$  expérimental, voilà pourquoi nous avons été obligés de faire un raffinement sur ces valeurs. Un travail similaire a ensuite été réalisé sur les niveaux hyperfins pour déterminer la matrice  $A$  (cf. chapitre 2). La Figure 8 montre le résultat des variations angulaires de la position des huit transitions hyperfines. Ici aussi, la simulation est en très bon accord avec les valeurs expérimentales. A l'issue de cet affinement, nous avons pu déterminer les valeurs de la matrice  $A$  :  $A_{//} = 111.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  et  $A_{\text{perp}} = 280.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

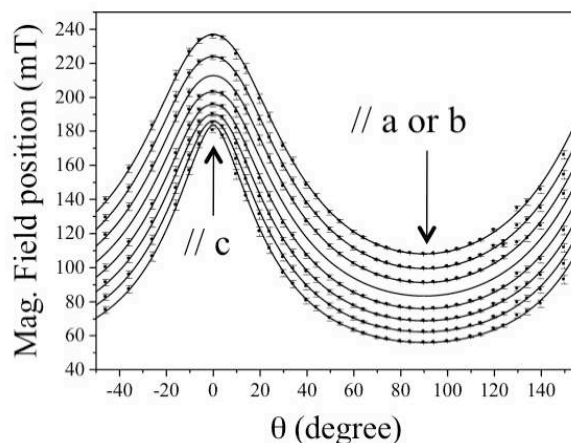


Figure 8 : variations angulaires de la position des transitions hyperfines dans le plan (ac) ou (bc). Les rotations sont effectuées à l'aide d'un goniomètre manuel avec un pas de  $10^\circ$  à une température de 5K, une modulation en amplitude de 3G et une puissance de 0.6mW. Les points représentent les données expérimentales et la courbe est le résultat de la simulation.

Nous avons ensuite utilisé les paramètres ainsi déterminés pour prédire la position en énergie des niveaux de hyperfin à champ nul du niveau Zeeman  $^4I_{15/2}(0)$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : niveaux hyperfins expérimentaux du niveau  $^4I_{15/2}(0)$  (déterminés par RPE) et calculés grâce aux paramètres de champ cristallin déterminés précédemment.

Energie obtenue par la RPE ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )	Energie obtenue par le calcul CC ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )
0	0
14.98	14.57
62.61	60.85
154.18	149.41
338.36	323.74
969.73	973.19
1061.30	1062.03
1108.93	1108.47
1123.91	1123.09

Etant donné la bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées grâce à nos différents paramètres, nous avons utilisé les fonctions d'ondes pour prédire le facteur  $g$ , la matrice hyperfine  $A$  et la position des niveaux hyperfins du niveau  $^4I_{13/2}(0)$ . En effet, ces données sont nécessaires pour la détermination de l'évolution de la position des transitions sous champ magnétique.

**Tableau 8 : comparaison entre le facteur  $g$  du niveau excité calculé par le champ cristallin et les valeurs calculées par E. Chukalina *et al*<sup>3</sup>.**

	${}^4I_{13/2}(0)$ (calculé <sup>3</sup> )	${}^4I_{15/2}(0)$ (CC, simulé)
$g_{//}$	1.56	1.61
$g_{\text{perp}}$	7.37	7.44

Le Tableau 8 présente le résultat du calcul du facteur  $g$  pour le niveau excité. Les valeurs obtenues sont comparées aux travaux menés par E. Chukalina *et al*<sup>3</sup>. Là encore, nous pouvons voir que nos résultats sont en accords avec les valeurs expérimentales. Nous avons donc calculé l'éclatement hyperfin pour le niveau  ${}^4I_{13/2}(0)$ . Les valeurs sont présentées en Tableau 9.

**Tableau 9 : niveaux hyperfins du niveau  ${}^4I_{13/2}(0)$  à champ nul calculés grâce aux paramètres de champ cristallin déterminés précédemment.**

Position du niveau hyperfin ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )
0
19.76
83.02
207.69
505.69
1084.79
1205.59
1266.61
1285.61

Le dernier test a consisté à comparer la position en énergie des différentes transitions entre le niveau  ${}^4I_{15/2}(0)$  et le niveau  ${}^4I_{13/2}(0)$  obtenues par le calcul de champ cristallin et les valeurs expérimentales. Comme nous pouvons le voir en Figure 9, le spectre est bien reconstitué par le calcul. Notons que les transitions hyperfines se retrouvent souvent à des fréquences très proches ce qui est gênant pour l'étude de leur dynamique par exemple. Seules quatre transitions sont isolées des autres et hors de la raie Zeeman. Nous observons, de plus, ici aussi, le doublement des raies du à l'effet du  ${}^6\text{Li}$ , notamment l'épaulement attenant à la raie Zeeman.

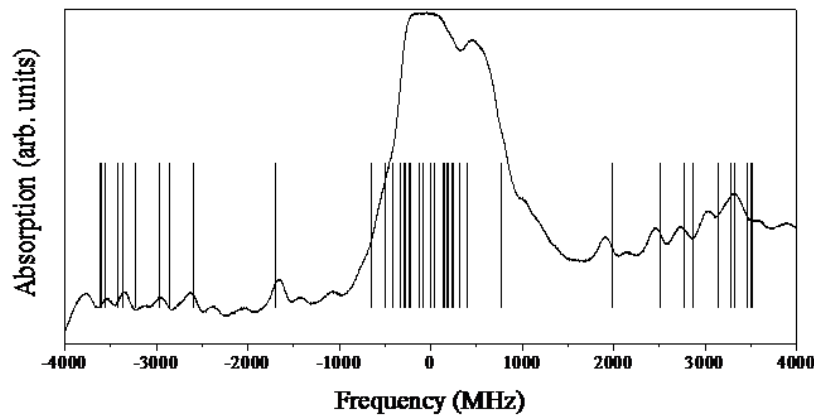


Figure 9 : spectre haute résolution en absorption de Er : YLF. La transition Zeeman (à 0 MHz) est volontairement saturée afin de faire ressortir les transitions hyperfines. Les barres verticales représentent les positions calculées par le champ cristallin. L'intensité est arbitraire.

Forts des résultats obtenus pour le spectre sans champ magnétique, nous avons pu continuer nos calculs pour étudier le comportement des transitions sous champ magnétique et surtout identifier la transition joignant le niveau  $Z_1$  au niveau  $Y_1$  qui est censée être celle présentant les meilleures propriétés de cohérence étant donnée qu'elle est la moins perturbée par les phonons. Vu que l'éclatement entre les deux premiers niveaux Zeeman du niveau de champ cristallin  $^4I_{13/2}$  est très faible ( $5\text{ cm}^{-1}$ ), nous avons inclus le niveau  $^4I_{13/2}(1)$  dans notre calcul afin de vérifier s'il pouvait expliquer le nombre de transitions observées sous un champ de 2.2T (Figure 4 et Figure 5).

### 2.3 Dynamique des niveaux Zeeman avec et sans champ magnétique externe

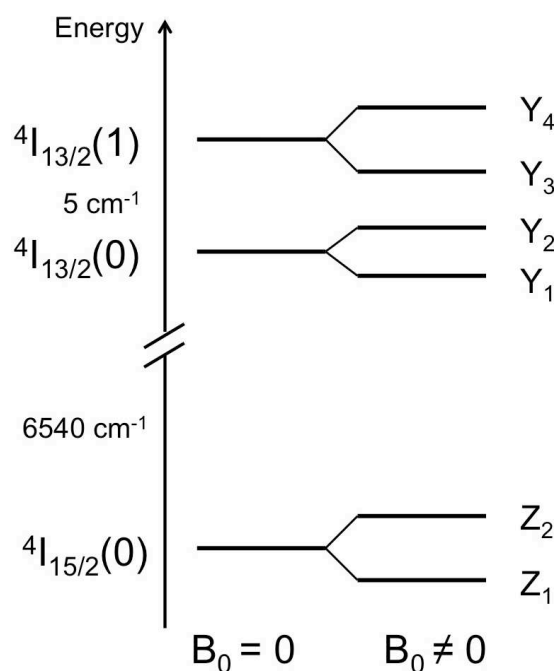


Figure 10 : éclatement des niveaux Zeeman fondamental et excités sous l'effet du champ magnétique externe.

L'évolution de la position des transitions Zeeman sous un champ magnétique a été calculée pour une valeur de  $B$  variant de 0 à 2.5T à la fois lorsque  $B$  est parallèle à l'axe  $c$  du cristal mais aussi pour un champ  $B$  perpendiculaire à  $c$ . La Figure 11 présente le résultat de ce calcul. Notons qu'il n'est plus possible de parler de facteur  $g$  pour un champ magnétique supérieur à 0.5T. En effet, l'éclatement en énergie entre les niveaux Zeeman n'est plus proportionnel à l'intensité du champ  $B$ . Ce calcul a permis d'identifier la position de la transition la plus intéressante de notre point de vue à savoir la transition  $Z_1 \rightarrow Y_1$  et plus largement de l'ensemble des transitions (comme reporté sur la Figure 4 et la Figure 5). Une fois cette transition observée nous avons mesuré le temps de cohérence,  $T_2$ , pour un champ magnétique perpendiculaire (Figure 12) et parallèle (Figure 13) à  $c$  par écho 2P. Les temps de cohérence mesurés sont malheureusement très faibles comparés à d'autres cristaux (environ  $20\mu\text{s}$  pour Er : LaF<sub>3</sub>,  $180\mu\text{s}$  pour Er : YAlO<sub>3</sub>,  $60\mu\text{s}$  pour Er : YSO et  $120\mu\text{s}$  pour Er : LiNbO<sub>3</sub> [21]). Notons tout de même que comme dans l'étude menée par Böttger *et al.*<sup>22</sup> c'est lorsque les deux facteurs  $g$  (de l'état fondamental et excité) sont maximisés que les temps de cohérences sont les meilleurs. Comme présenté dans le chapitre

3, ceci peut être expliqué en considérant le fait que plus les facteurs  $g$  sont grands, plus les niveaux sont séparés en énergie, moins ils interagissent entre eux ce qui va préserver d'autant plus les propriétés de cohérence.

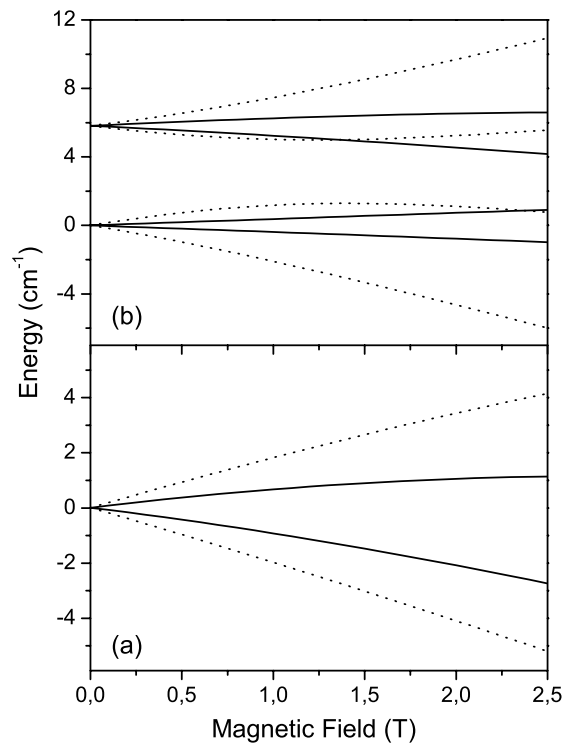


Figure 11 : évolution des niveaux Zeeman sous un champ magnétique variant de 0 à 2.5T calculée par le champ cristallin. (a) variation de la position du doublet  ${}^4I_{15/2}(0)$  pour B parallèle à c (traits plein) et B perpendiculaire à c (pointillés). (b) variation de la position des doublets  ${}^4I_{13/2}(0)$  et  ${}^4I_{13/2}(1)$  pour B parallèle à c (traits plein) et B perpendiculaire à c (pointillés).

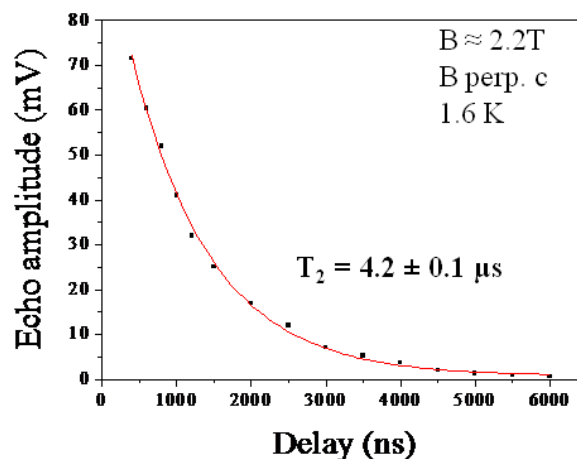


Figure 12 : déclin de l'écho 2P réalisé sur la transition  $Z_1 \rightarrow Y_1$  pour un champ B de 2.2T perpendiculaire à c.



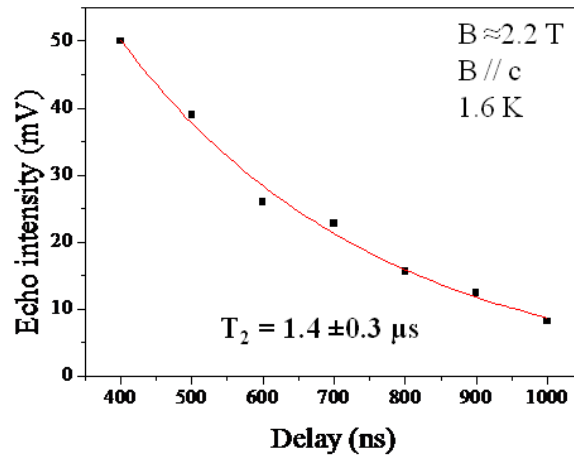


Figure 13 : déclin de l'écho 2P réalisé sur la transition  $Z_1 \rightarrow Y_1$  pour un champ  $B$  de 2.2T parallèle à  $c$ .

Pour conclure, nous avons donc réussi à entièrement recalculer le diagramme de niveau d'énergie pour les niveaux  $^4I_{15/2}$  et  $^4I_{13/2}$  de l'erbium dans YLF en utilisant la théorie du champ cristallin. Ceci nous a permis d'étudier le comportement des transitions Zeeman sous champ magnétique et de mesurer les temps de cohérence de la transition fondamentale pour un champ de 2.2T. Malheureusement les résultats obtenus sur cette transition ne sont pas convaincants pour une application de type mémoire quantique. Néanmoins, l'étude des niveaux Zeeman n'était pas une fin en soi mais bien une première étape pour l'étude des niveaux hyperfins à champ nul et sous champ magnétique avec pour objectif une possible utilisation de ces niveaux pour le protocole AFC (cf. introduction générale).

### 3 Etude des niveaux hyperfins en vue d'une application pour le protocole AFC

Etant donné les temps de cohérence dans les niveaux Zeeman, nous avons étudié la possibilité d'utiliser directement les niveaux hyperfins pour le stockage de l'information quantique. En effet, ces niveaux étant plus isolés de l'environnement que les niveaux Zeeman, on peut supposer que leurs temps de cohérence seront meilleurs.

Nous avons, dans un premier temps, revérifié par une méthode plus précise l'adéquation entre nos calculs par le champ cristallin et la position réelle des niveaux hyperfins du niveau excité sans champ magnétique puis nous avons

réalisé quelques mesures de temps de relaxation sans champ. Enfin nous avons placé le cristal dans un champ magnétique fixe de 2.2T pour étudier les propriétés de relaxation des niveaux hyperfins.

### 3.1 Etude des niveaux hyperfins par spectroscopie de creusement de trou spectral

Nous avons profité du fait que plusieurs transitions observées relient différents niveaux hyperfins du niveau  ${}^4I_{13/2}(0)$  à un même niveau du doublet fondamental pour déterminer expérimentalement l'écart en énergie entre les doublets du niveau excité. En effet, lorsque l'on creuse un trou entre un niveau  $a$  et un niveau  $a'$ , le niveau  $a$  se retrouve dépeuplé d'une partie de ces ions, ce qui signifie qu'il y aura moins d'ions disponibles pour les transitions reliant le niveau  $a$  et d'autres niveaux excités. L'intensité de ces autres transitions en sera donc diminuée, ce qui nous permettra de déterminer précisément l'écart en énergie entre les différents niveaux hyperfins de l'état excité. La Figure 14 résume le principe de l'expérience.

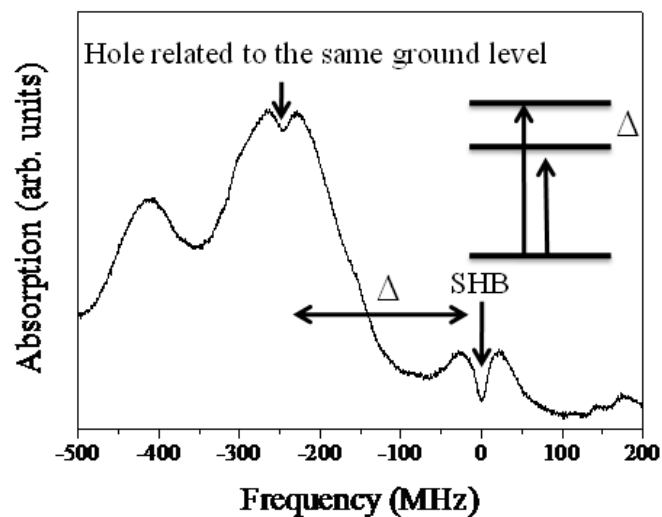


Figure 14 : schéma de principe de l'utilisation du hole burning pour mesurer l'écart expérimental entre les niveaux hyperfins du niveau  ${}^4I_{13/2}(0)$ . Les deux niveaux hyperfins de l'état excité étant reliés à un même niveau fondamental, lorsque l'on creuse un trou dans l'un des niveaux excités l'autre niveau est lui aussi dépeuplé, ce qui permet de mesurer l'écart en énergie entre les deux.

Nous avons mené cette expérience pour l'ensemble des transitions présentes dans le spectre à champ nul, ce qui nous a permis de reconstituer

entièrement le diagramme de niveau d'énergie du niveau de champ cristallin  $4I_{13/2}(0)$ . Seul deux éclatements n'ont pas pu être directement observés, l'éclatement entre le niveau 8' et 9' et entre les niveaux 1' et 2' car les transitions se trouvaient toutes noyées dans la raie Zeeman. Nous avons néanmoins pu calculer ces valeurs en soustrayant les éclatements mesurés entre les niveaux 6' et 9' et 6' et 8' (pour l'éclatement 8'  $\rightarrow$  9') et entre les niveaux 1' et 3' et 2' et 3' (pour l'éclatement 1'  $\rightarrow$  2'). La comparaison entre l'expérience et la théorie nous montre une fois encore que les calculs de champ cristallin sont bons.

<i>Theoretical splitting</i>		$4I_{13/2}$	<i>Experimental splitting</i>	<i>error</i>
57.53 MHz	9'>	—————	<b>68.53 MHz</b>	<b>19.1 %</b>
	8'>	=====		
181.87 MHz			177.56 MHz	2.4 %
	7'>	=====		
358.17 MHz			317.79 MHz	11.3 %
	6'>	=====		
1735.24 MHz			1717.10 MHz	1.0 %
	5'>	=====		
893.43 MHz			952 MHz	6.5 %
	4'>	=====		
373.73 MHz			404.53 MHz	9.6 %
	3'>	=====		
189.65 MHz			167.56 MHz	11.6 %
	2'>	=====		
59.25 MHz	1'>	—————	<b>57.10 MHz</b>	<b>3.6 %</b>

Figure 15 : comparaison entre la position des niveaux hyperfin obtenue par le calcul de champ cristallin et l'expérience. Les éclatements entre les niveaux |1'> et |2'> et |8'> et |9'> n'a pas pu être mesuré directement. Il a été déduit par soustraction de deux éclatements.

Les expériences de hole burning nous ont aussi permis d'identifier et de confirmer l'existence de transitions 'pures' dans le spectre sans champ magnétique (Figure 9), à savoir des transitions hyperfines isolées que nous pouvons étudier sans qu'elles ne subissent l'influence d'autres transitions proches.

Nous avons identifié deux transitions hyperfines intéressantes à 1530.366nm et 1530.394nm pour avoir un aperçu de la dynamique des niveaux hyperfins sans champ magnétique. Le temps de vie des trous a été mesuré à 1.6K

(Figure 16) et donne respectivement un  $T_1$  de  $272 \pm 30\mu s$  (1530.366nm) et  $69 \pm 10\mu s$  (1530.394nm). Les valeurs sont très courtes par rapport au niveau de vie de l'état excité ( $T_1 = 10ms$ ) et sont probablement à attribuer à la diffusion spectrale. Nous avons pu vérifier cet effet en mesurant la largeur à mi hauteur du trou en fonction du délai entre l'impulsion de brûlure et de lecture (Figure 17). Comme nous pouvons le voir, le trou est élargi de façon très importante, ce qui confirme l'hypothèse de la diffusion spectrale. Le trou ne disparaît pas uniquement par relaxation de l'ensemble des ions du niveau excité vers le niveau fondamental mais aussi par élargissement dû à la diffusion spectrale. Notons enfin qu'il nous a été impossible de mesurer des temps de cohérence sans champ magnétique.

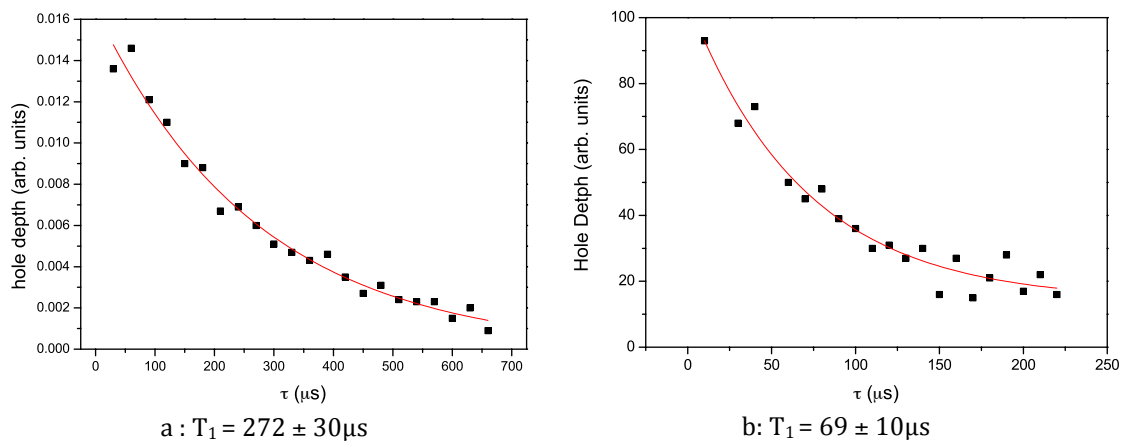


Figure 16 : Mesure de la durée de vie des trous des transitions hyperfines à 1530.366nm (a) 1530.394nm (b) par hole burning à  $T = 1.6K$ .

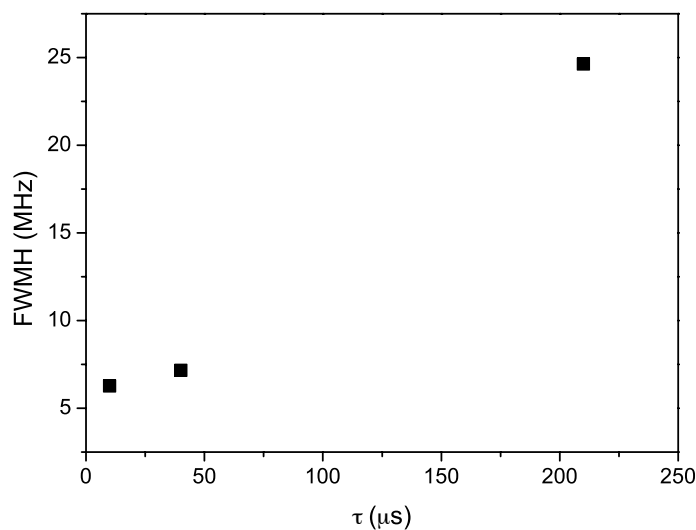


Figure 17 : largeur à mi-hauteur du trou spectral creusé dans la transition à 1530.394nm en fonction du délai entre l'impulsion de brûlure et l'impulsion de lecture à  $T = 1.6K$ .

### 3.2 Etude des niveaux hyperfins sous champ magnétique

Les résultats des mesures de relaxation sans champ magnétique nous ont poussé à étudier les niveaux hyperfins sous champ. Nous nous sommes placés sur la transition  $Z_1 \rightarrow Y_1$  (Figure 10) pour étudier la dynamique des niveaux hyperfins. Malheureusement, malgré la résolution de notre montage ( $\approx 100\text{kHz}$ ) nous n'avons pas pu les observer. Une simulation de l'évolution de la position des niveaux hyperfins sous champ magnétique nous a permis de voir que les transitions hyperfines sont en fait toutes noyées dans la transition Zeeman comme le montre la Figure 18 bien que nous nous attendrions à pouvoir les observer lorsque  $B$  est perpendiculaire à  $c$  étant donné que certaines transitions sont a priori hors de la raie Zeeman. Cela peut indiquer des inhomogénéités dans le champ magnétique que nous avons utilisé pour mener nos expériences. Nous avons tenté de creuser la raie Zeeman par hole burning pour identifier certains niveaux hyperfins mais il ne nous a pas été possible de les repérer de cette manière. L'utilisation d'un échantillon isotopiquement pur en  $^{167}\text{Er}$  permettrait de remédier l'impossibilité d'étudier les niveaux hyperfins sous champ. Nous pouvons toutefois observer qu'il est préférable de travailler dans une configuration où le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe  $c$  pour maximiser l'éclatement entre les niveaux hyperfins voire les séparer entièrement ( $\Gamma_{\text{inh}} \approx 170\text{MHz}$  à champ nul).

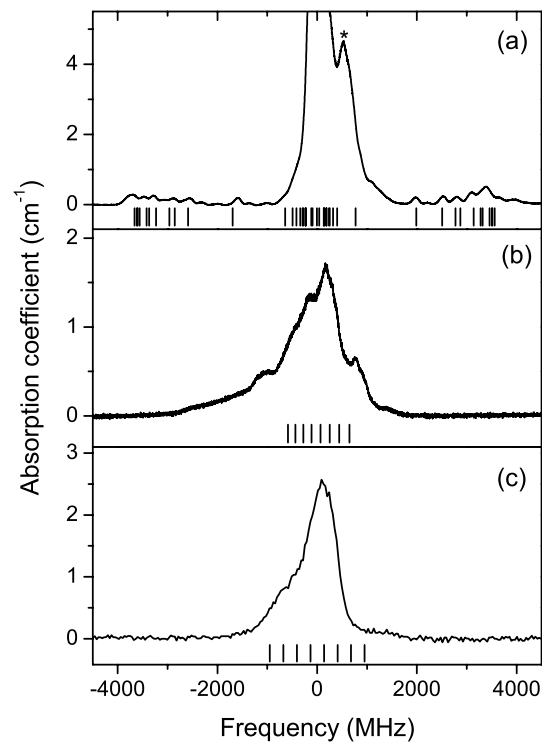


Figure 18 : position des raies hyperfines et Zeeman (a) sans champ magnétique, (b) sous un champ magnétique de 2.2T parallèle à l'axe c, (c) pour un champ magnétique de 2.2T perpendiculaire à l'axe c du cristal.

## 4 Conclusion

Nous avons donc pu déterminer complètement les tenseurs  $g$  et  $A$  de l'erbium dans YLF. Ces paramètres nous ont servi au calcul de la structure hyperfine sous champ magnétique et à champ nul ainsi que l'évolution des transitions Zeeman en fonction de l'intensité du champ magnétique externe. Les valeurs obtenues par le calcul sont à la fois en bon accord avec nos expériences mais aussi avec la littérature<sup>1,2,3,6</sup>. Nous avons de plus mesuré, pour la première fois à notre connaissance, des temps de vie de trou de niveaux hyperfins et les temps de cohérence sous un champ magnétique de 2.2T de la transition  ${}^4I_{15/2}(0) \rightarrow {}^4I_{13/2}(0)$ . Malheureusement les valeurs obtenues ne permettent pas de conclure positivement pour une utilisation du cristal d'Er : YLF comme hôte pour une mémoire quantique. Des mesures effectuées sur un cristal isotopiquement pur en  ${}^{167}\text{Er}$  pourraient peut-être modérer cette conclusion même s'il y a peu de chances que les résultats soient très concluants pour une utilisation en tant que mémoire quantique. En effet, du fait du grand facteur  $g$  de l'erbium et de la forte

concentration en moment dipolaires magnétiques dans la matrice, l'ion erbium sera très fortement perturbé par le réseau (il ne nous est pas possible en l'état actuel de nos connaissances de déterminer si l'interaction erbium - erbium prédomine par rapport aux interactions erbium - fluor ou erbium - lithium). Seules l'application d'un fort champ magnétique ( $\approx 5\text{T}$  [6,21]) ou la diminution de la concentration en erbium (10 ppm par exemple pour réduire les interactions erbium - erbium) pourrait permettre d'atteindre des temps de cohérence raisonnables (bien que la diminution de la concentration en erbium poserait des problèmes au niveau de l'intensité des raies hyperfines). Enfin, notons que nous n'avons pas pu observer le d'écho de spin de l'erbium en RPE pulsée. Ce résultat est en contradiction avec une étude par RPE pulsée de l'anisotropie du  $T_1$  en fonction de l'orientation publiée dans la littérature<sup>23</sup>. Nous avons par contre pu observer le signal du gadolinium en RPE pulsée, qui est un polluant courant de l'erbium, il se peut donc qu'Antipin *et al.* aient en fait étudié la dynamique du gadolinium dans YLF. L'absence de signal en RPE pulsée signifie donc que les temps de relaxation de l'erbium dans YLF sont plus courts que le temps mort de l'appareil (soit 72ns) ce qui est un élément de plus en défaveur de l'utilisation d'Er : YLF pour les mémoires quantiques.

Ce système reste néanmoins intéressant pour une étude des phénomènes de décohérence surtout dans le cadre d'une comparaison avec d'autres ions ( $\text{Nd}^{3+}$ , par exemple) ou des matrices plus muettes magnétiquement parlant ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ), bien qu'il ne soit pas possible de réaliser une étude de la relaxation à la fois en optique et en RPE pulsée pour croiser les résultats.

- <sup>1</sup> Macfarlane, R.M., Cassanho, A. & Meltzer, R.S., 1992. Inhomogeneous Broadening by Nuclear Spin Fields: A new Limit for Optical Transitions In Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 69(3), p.542.
- <sup>2</sup> Chukalina, E.P. & Popova, M.N., 1999. Hyperfine structure of infrared transitions in LiYF<sub>4</sub>:Er. *Physics Letters A*, 262(November), p.191-194.
- <sup>3</sup> Chukalina, E.P., Popova, M.N. & Korableva, S.L., 2000. Fine structure of spectral lines in LiYF<sub>4</sub>:Er. *Physics Letters A*, (May), p.348-350.
- <sup>4</sup> Vinogradov, E.A. et al., 2007. Isotopic disorder effect in the infrared reflection spectra of <sup>6</sup>Li. *Solid State Communications*, 142, p.256-260.
- <sup>5</sup> Beaudoux, F., 2010. *Mémoires quantiques dans des matériaux dopés Terres Rares*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- <sup>6</sup> Macfarlane, R.M. et al., 1991. Nonexponential photon echo decay of Er<sup>3+</sup> in fluorides. *Journal of Luminescence*, 49, p.313-317.
- <sup>7</sup> Rossi, W.D. et al., 1996. Growth of LiYF<sub>4</sub> crystals doped with holmium, erbium and thulium. *Journal of Crystal Growth*, 166, p.423-428.
- <sup>8</sup> Shannon, R.D. and Prewitt, C.T., 1969, *Acta Cryst. B*, 25, 925
- <sup>9</sup> Meiboom, S. and Gill, D. 1958, Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, *Review of Scientific Instruments*, 29, 8, 688-691.
- <sup>10</sup> GARCIA, E. & RYAN, R.R., 1993. STRUCTURE OF THE LASER HOST MATERIAL LiYF<sub>4</sub>. *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION C-CRYSTAL STRUCTURE COMMUNICATIONS*, 49(Part 12), p.2053-2054.
- <sup>11</sup> Ménager, L. et al., 2000. Diode laser extended cavity for broad-range fast ramping. *Optics letters*, 25(17), p.1246-8.
- <sup>12</sup> Crozatier, V. et al., 2007. Photon echo chirp transform using a stabilized frequency agile laser. *Journal of Luminescence*, 127(1), p.104-109.
- <sup>13</sup> Wannemacher, R. et al., 1989. Zeeman Switched optical-free-induction decay and dephasing in YLiF<sub>4</sub>:ER<sup>3+</sup>. *Phys. Rev. B*, 40(7), p.4237.
- <sup>14</sup> Carnall, W. et al. 1989, *Journal of Chemical Physics*, 90, 3443-3457
- <sup>15</sup> Rajnak, K. and Wybourne, B.G. 1963, *Physical Review*, 132, 280 – 290.
- <sup>16</sup> Wybourne, B.G., *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience, 1965
- <sup>17</sup> Shakurov, G.S. et al., 2008. Multi-Range High-Frequency EPR Spectroscopy of LiYF<sub>4</sub> and LiLuF<sub>4</sub> Crystals Doped by Rare-Earth Ions. *Text*, 50(9), p.1619-1624.
- <sup>18</sup> Agladze, N.I. et al., 1991. Isotope structure in optical spectra of LiYF<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>. *Physical Review Letters*, 66(4), p.477.



- <sup>19</sup> Guedes, K.J., Krambrock, K. & Gesland, J.Y., 2002. Identification of trivalent rare earth impurities in YF<sub>3</sub>, LuF<sub>3</sub> and LiYF<sub>4</sub> by electron paramagnetic resonance. *Journal of Alloys and Compounds*, 344, p.251-254.
- <sup>20</sup> Gesland, J.Y., Krupa, J.C. & Porcher, P., 1998. Absorption and fluorescence of Er<sup>3+</sup> - doped LiYF<sub>4</sub> : measurements and simulation. *Journal of Alloys and Compounds*, 277, p.435-441.
- <sup>21</sup> Thiel, C.W., Böttger, T. & Cone, R.L., 2011. Rare-earth-doped materials for applications in quantum information storage and signal processing. *Journal of Luminescence*, 131(3), p.353-361.
- <sup>22</sup> Böttger, T. et al., 2009. Effects of magnetic field orientation on optical decoherence in Er<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. *Physical Review B*, 79(11), p.1-8. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.115104>.
- <sup>23</sup> Antipin, A.A. Bumagina, L.A. Malkin, B.Z. and Rakhmatullin R.M., 1981, Anisotropy of the spin-lattice relaxation of Er<sup>3+</sup> ions in LiYF<sub>4</sub> crystals, *Sov. Phys. Solid State*, 23, 9 1583.

# Conclusion générale

---



Dans ce travail de thèse, notre objectif a été d'étudier les ions de Kramers dans les monocristaux en vue de leur utilisation dans des mémoires quantiques optiques. Nous voulions de plus essayer de déterminer des facteurs de succès permettant de prédire si un couple matrice/ion pouvait être un candidat intéressant.

Notre étude a porté sur deux cristaux présentant chacun un intérêt différent, l'orthosilicate d'yttrium dopé néodyme (Nd : YSO) d'une part et le fluorure de lithium dopé erbium (Er : YLF) d'autre part.

Bien qu'ayant été utilisé dans une mémoire quantique, Nd : YSO a fait l'objet de peu de caractérisations spectroscopiques dans la littérature. Dans cette thèse, nous avons déterminé le facteur  $g$  de l'ion néodyme dans la matrice et mis en avant le fait que les valeurs maximales sont bien plus faibles que celles de l'erbium dans la même matrice. Cette comparaison a été complétée par une étude des temps de relaxation du doublet Zeeman  $^4I_{15/2}(0)$  par RPE pulsé qui a montré que ceux-ci sont d'un à deux ordres de grandeurs supérieurs à Er : YSO (cf. Tableau 1). De plus, nous avons aussi observé une forte anisotropie des temps de relaxation dans le plan  $D_1D_2$  due à une anisotropie du facteur  $g$ . Cette thèse a permis de montrer que plus celui-ci est faible, meilleurs sont les temps de relaxation. Un des premiers facteurs de succès que nous avons pu mettre en évidence est donc le faible facteur  $g$  de l'ion Kramers utilisé pour améliorer les propriétés de cohérence.

**Tableau 1 : comparaison entre les  $T_1$  et les  $T_2$  de l'erbium et du néodyme dans YSO.**

	<b><math>T_1</math> max</b>	<b><math>T_2</math> max</b>
<b>Er : YSO</b>	3 ms (4.2K)	300 ns (4.2K)
<b>Nd : YSO</b>	100 ms (4.2K)	10 $\mu$ s (4.2K)
<b>Nd : YSO</b>	> 1 s (1.8K)	30 $\mu$ s (CPMG, 4.2K)

Cette première observation a été complétée par une étude approfondie des phénomènes de *diffusion spectrale* qui ont lieu dans le matériau. En reprenant un modèle développé par Böttger *et al.*<sup>1</sup> pour l'étude d'Er : YSO, nous avons pu montrer que la *diffusion spectrale* est principalement due aux interactions  $Nd^{3+} - Nd^{3+}$  mais que les interactions avec les autres constituants magnétiques de la matrice ne sont pas non plus négligeables (nous avons déterminé par

<sup>1</sup> Böttger, T. et al., 2006. Optical decoherence and spectral diffusion at 1.5 $\mu$ m in Er<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> versus magnetic field, temperature, and Er<sup>3+</sup> concentration. *Physical Review B*, 73(7), p.1-16.

spectroscopie ESEEM que le néodyme est couplé avec l'ensemble des ions yttrium qui l'entourent par interaction superhyperfine, ce qui pourrait présenter un avantage dans le cadre du calcul quantique). Deux facteurs de succès supplémentaires ont donc été identifiés : du fait de la sensibilité des ions Kramers au champ magnétique il faut travailler dans des systèmes très dilués (très faible concentration en dopant) car même à une concentration de 30 ppm l'interaction  $\text{Nd}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$  est prépondérante et avoir une matrice présentant une concentration en moments magnétiques aussi faible que possible. Enfin, nous avons mesuré un temps de cohérence hyperfin de 330  $\mu\text{s}$  et montré qu'il est possible de transférer une cohérence électronique vers le spin nucléaire, ouvrant ainsi la voie à une mémoire quantique basée sur le protocole AFC permettant la réémission à la demande du photon stocké. Nous avons essayé de réaliser la tomographie de la matrice densité du niveau hyperfin étudié mais cette tentative a malheureusement été infructueuse.

Le niveau Zeeman fondamental de Nd : YSO a donc été étudié de manière systématique et approfondie. La prochaine étape consiste à mener une étude similaire sur les niveaux hyperfins afin de déterminer le tenseur hyperfin et de voir si certaines orientations permettent d'obtenir des temps de cohérence hyperfins plus longs que celui déjà mesuré. Cette étude est actuellement en cours sur un échantillon dopé à 10 ppm en  $^{145}\text{Nd}$  enrichi à 95% (donc à une concentration plus faible que l'échantillon présenté dans le chapitre 3).

La deuxième partie de cette thèse a porté sur l'étude de matériaux présentant une structure hyperfine directement accessible en optique et plus particulièrement  $\text{Er}^{3+} : \text{YLiF}_4$ . Notre travail a porté sur la transition à 1.53 $\mu\text{m}$  de l'erbium à savoir la transition  $^4I_{15/2}(0)$  vers  $^4I_{13/2}(0)$ . Du fait de la forte concentration en spins nucléaires dans la matrice, l'étude de la relaxation de l'ion erbium a été menée sous un champ magnétique de 2.2T afin d'en améliorer les propriétés. Néanmoins étant donné la complexité du spectre optique sous champ magnétique, nous avons commencé notre travail par une détermination complète des niveaux d'énergie par le champ cristallin afin de pouvoir prédire la position et identifier les nombreuses transitions hyperfines du système. Cette détermination a été effectuée avec un très bon accord avec l'expérience. L'étude des propriétés de relaxation nous a dans un premier temps confirmé que les niveaux Zeeman ne sont pas de bons candidats pour des applications de type mémoire quantique du fait de leur temps de cohérence trop court, 4.2 $\mu\text{s}$  au

mieux, même sous champ magnétique. Notre travail a aussi montré que les niveaux hyperfins ne peuvent pas être utilisés sans champ magnétique car la relaxation (des populations et des cohérences) se fait bien trop rapidement. Il n'a malheureusement pas été possible de les caractériser sous champ magnétique car les transitions hyperfines sont noyées dans la transition Zeeman. Une étude sur un échantillon isotopiquement pur en  $^{167}\text{Er}$  permettrait de répondre à cette question même si la probabilité que les temps de relaxation soient bons est très faible. Er : YLF est néanmoins un bon matériau pour une étude spectroscopique pure et nous a permis de confirmer les facteurs de succès déjà mis en avant avec Nd : YSO à savoir un faible facteur  $g$  et une matrice peu abondante en moments nucléaires.

Par la suite il serait intéressant de pouvoir croiser d'autres résultats avec ceux obtenus notamment en étudiant un cristal de Nd : YLF. En effet, cela permettrait la comparaison de deux ions différents,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ , l'un avec un faible facteur  $g$ , l'autre avec un fort facteur  $g$  et de deux matrices différentes YSO et YLF l'une relativement muette magnétiquement parlant, l'autre présentant une forte concentration en moments dipolaires magnétique. Cette comparaison permettrait de déterminer qui de la matrice où de l'ion joue le rôle le plus important pour les propriétés de cohérences.

Enfin, d'un point de vue de la synthèse de matériaux, le laboratoire est toujours à la recherche d'une matrice présentant une faible concentration en moments magnétiques et des transitions optiques fines.

FIN.



# Annexes

---





Programmes développés par O. Guillot-Noel et Ph. Goldner utilisés dans le cadre de cette thèse.

## 1 Détermination et affinement du facteur $g$

```
function [ChamphyperfinsymEr,chisqrsym1] =gfit1optimfinal(gtensor)

clf;

global xger1 yger1 xger2 yger2 xger3 yger3 xger4 yger4 xger5 yger5 ;
global xg1D1b11 yg1D1b11 xg1D1b12 yg1D1b12 xg1D1D2 yg1D1D2 xg1D2b11
yg1D2b11 xg1D2b12 yg1D2b12 ;

%Appel du tenseur g
gtensor;
gxx=gtensor(1);
gxy=gtensor(2);
gxz=gtensor(3);
gyy=gtensor(4);
gyz=gtensor(5);
gzz=gtensor(6);

gtrans=[-1 0 0;0 -1 0;0 0 1]*[gxx gxy gxz;gxy gyy gyz;gxz gyz gzz]*[-1 0 0;0 -1 0;0 0 1];
gxxtrans=gtrans(1,1);
gxytrans=gtrans(1,2);
gxztrans=gtrans(1,3);
gyytrans=gtrans(2,2);
gyztrans=gtrans(2,3);
gzztrans=gtrans(3,3);

%Calcul des 5 différences entre champ calculés et champ expérimental pour le site 1

n1=max(size(xg1D1b11));
for k1=1:n1
```

```

    ChampKramer11D1b(k1,1)=Kramer(xg1D1b11(k1),0,gxx,gxy,gxz,gxy,gyy,gyz,gxz,gyz,gzz,
9390.31);
    end
    size(yger1)
    size(yg1D1b11)
    R1=sum(((yg1D1b11-ChampKramer11D1b)./(yg1D1b11.*yger1)).^2);
    % chisqr1=sqrt((R1)/(n1-6))

    n2=max(size(xg1D1b12));
    for k2=1:n2
        ChampKramer21D1b(k2,1)=Kramer(xg1D1b12(k2),0,gxxtrans,gxytrans,gxztrans,gxytran
s,gyytrans,gyztrans,gxztrans,gyztrans,gzztrans,9390.31);
        end
        R2=sum(((yg1D1b12-ChampKramer21D1b)./(yg1D1b12.*yger2)).^2);
        %

        % chisqr1=sqrt((R2)/(n2-6))
        % Le +90 en phi ici est du au fait que dans le fichier de départ on part de D2 au
        % lieu de D1
        n3=max(size(xg1D1D2));
        for k3=1:n3
            ChampKramer2D1D2(k3,1)=Kramer(90,90+xg1D1D2(k3),gxx,gxy,gxz,gxy,gyy,gyz,gxz,gyz
,gzz,9389.04);
            end
            R3=sum(((yg1D1D2-ChampKramer2D1D2)./(yg1D1D2.*yger3)).^2);
            % chisqr1=sqrt((R3)/(n3-6))
            % phi2=phi2*180/pi;

            n4=max(size(xg1D2b12));
            for k4=1:n4
                ChampKramer11D2b(k4,1)=Kramer(xg1D2b11(k4),90,gxx,gxy,gxz,gxy,gyy,gyz,gxz,gyz,gz
z,9403.05);
                end
                R4=sum(((yg1D2b11-ChampKramer11D2b)./(yg1D2b11.*yger4)).^2);
                % chisqr1=sqrt((R4)/(n4-6))
                %

                n5=max(size(xg1D2b12));
                for k5=1:n5

```

```

ChampKramer12D2b(k5,1)=Kramer(xg1D2b12(k5),90,gxxtrans,gxytrans,gxztrans,gxytra
ns,gyytrans,gyztrans,gxztrans,gyztrans,gzztrans,9403.05);
end
R5=sum(((yg1D2b12-ChampKramer12D2b)./(yg1D2b12.*yger5)).^2);
% chisqr1=sqrt((R5)/(n5-6))

% Calcul des sommes des différences
chisqr1=sqrt((R1+R2+R3+R4+R5)/(n1+n2+n3+n4+n5-6))

plot(xg1D1b11,yg1D1b11,'x',xg1D1b12,yg1D1b12,'x')
hold on
plot(xg1D1b11,ChampKramer11D1b,xg1D1b12,ChampKramer21D1b,'o')
hold on
plot(xg1D1D2,yg1D1D2,'x')
hold on
plot(xg1D1D2,ChampKramer2D1D2)

%
plot(xg1D2b11,yg1D2b11,'x',xg1D2b12,yg1D2b12,'x')
hold on
plot(xg1D2b11,ChampKramer11D2b,xg1D2b12,ChampKramer12D2b,'o')
hold on

```

### Fonction ChampKramer

```

function ChampKramer=Kramer(thetaB,phiB,gxx,gxy,gxz,gyx,gyy,gyz,gzx,gzy,gzz,freq)
%Ce programme calcule la position en champ de la résonance pour un système à spin électronique 1/2 et
spin nucléaire 0

%On génère les valeurs du champ B0. En fait on ne calcule que deux points car la relation entre l'énergie
%de résonance et le champ statique est linéaire
B0=[0:200000:200000];

%On génère la base de travail
baseSI=genbaseSI(1/2,0);

%On appelle les opérateurs de spins
[Sx,Sy,Sz,Ix,Iy,Iz]=operateurSI(1/2,0,baseSI);

%On entre le facteur g
g=[gxx gxy gxz; gyx gyy gyz; gxz gzy gzz];

%On calcule la résonance hnu imposée lors de la manip RPE, la fréquence est entrée en MHz et hnu en cm-1
Efreq=1e6*freq/2.997e10;

%On fait varier le champ statique et on calcule les valeur en cm-1 de la transition pour chaque valeur du

```

```
%champ
for index=1:max(size(B0))
  [Etr,E,V1]=positionzero(B0(index),thetaB,phiB,g,Sx,Sy,Sz);
  %On crée un vecteur qui contient chaque valeur de l'énergie
  Etr2(index)=Etr;
end

% Cette étape est fondamentale dans le cas d'une fonction en escalier qui est le cas ici. On interpole
% l'ensemble des valeurs de l'énergie afin que pour chaque valeur de B0, il corresponde une valeur de
% l'énergie différente. Cette étape est très importante pour le fit sous cftool. En effet il faut s'assurer que
% chaque variation des paramètres, le Jacobian soit non nul afin que le fit puisse évoluer.

% Cette commande sort la valeur du champ magnétique qui correspond à l'énergie de la résonance Efreq

ChampKramer=interp1(Etr2,B0,Efreq);

% On s'assure ici de sortir toujours une valeur de champ. C'est une nouvelle fois important pour la
simulation sur cftool

if ChampKramer==NaN
  ChampKramer=0;
end
```

## 2 Programme Matlab RPE ESEEM trois pulses

Programmes d'analyse des spectres expérimentaux. Détermination de l'orientation du champ magnétique expérimental.

Avant de calculer les spectres ESEEM, on a besoin de quelques programmes annexes pour déterminer l'orientation du champ magnétique expérimental.

Les valeurs inscrites dans les programmes sont celles de l'ion Erbium dans YSO.

Une série de programme est utilisée à cette fin:

\* **champfitoptim**: Ce programme optimise le chisqr sortant de champfit. On détermine ici l'orientation du champ magnétique expérimental connaissant la position en champ magnétique des transitions.

```

% Programme qui optimise la valeur de gfit1, c'est à dire qui minimise la
% valeur sortant de Freqfit en faisant varier le A

% On charge les données à optimiser
Site1=2682.93;
Site1trans=662.53;
% On charge les données à optimiser
% Site2=551.716;
% Site2trans=805.788;

global Site1 Site1trans Site2 Site2trans

% Valeur de départ du tenseur superhyperfin dans l'ordre R0, aiso, thetaR,
% phiR
angledep=[45 0]

% Contraintes imposées lors du fit
anglelow=[35 -20];
anglehigh=[50 20];

% La fonction fmincon optimise les valeurs de A suhyp en prenant des
% valeurs de départ Adep, des contraintes: bornes inférieures Alow, et
% bornes supérieures Ahigh
anglefinal= fmincon('champfit',angledep,[],[],[],[],anglelow,anglehigh);

```

\* **champfit**: Ce programme calcule le chisqr entre la position du champ expérimental et calculée. Ce programme utilise la fonction Kramer

```

function chisqr=champfit(angle)

global Site1 Site1trans Site2 Site2trans

% fréquence
freq=9631.326;
% Orientation du champ
thetaB = angle(1)
phiB = angle(2)

% Site1
factg1=[2.92 -3.08 -3.68;-3.08 8.19 5.96;-3.68 5.96 5.52];
gxx1=factg1(1,1);
gxy1=factg1(1,2);

```

```

gxx1=factg1(1,3);
gyy1=factg1(2,2);
gyz1=factg1(2,3);
gzz1=factg1(3,3);

%On applique la rotation de pi/2
gtrans1=[-1 0 0;0 -1 0;0 0 1]*[gxx1 gxy1 gxz1;gxy1 gyy1 gyz1;gxz1 gyz1 gzz1]*[-1 0 0;0 -1 0;0 0 1];
gxxtrans1=gtrans1(1,1);
gxytrans1=gtrans1(1,2);
gxztrans1=gtrans1(1,3);
gyytrans1=gtrans1(2,2);
gyztrans1=gtrans1(2,3);
gzztrans1=gtrans1(3,3);

%Site2
factg2=[14.75 -2.02 2.62;-2.02 1.89 -0.93;2.62 -0.93 0.05];
gxx2=factg2(1,1);
gxy2=factg2(1,2);
gxz2=factg2(1,3);
gyy2=factg2(2,2);
gyz2=factg2(2,3);
gzz2=factg2(3,3);

%On applique la rotation de pi/2
gtrans2=[-1 0 0;0 -1 0;0 0 1]*[gxx2 gxy2 gxz2;gxy2 gyy2 gyz2;gxz2 gyz2 gzz2]*[-1 0 0;0 -1 0;0 0 1];
gxxtrans2=gtrans2(1,1);
gxytrans2=gtrans2(1,2);
gxztrans2=gtrans2(1,3);
gyytrans2=gtrans2(2,2);
gyztrans2=gtrans2(2,3);
gzztrans2=gtrans2(3,3);

ChampKramer1=Kramer(thetaB,phiB,gxx1,gxy1,gxz1,gxy1,gyy1,gyz1,gxz1,gyz1,gzz1,freq)
ChampKramer1trans=Kramer(thetaB,phiB,gxxtrans1,gxytrans1,gxztrans1,gxytrans1,gyytrans1,gyztrans1,gxztrans1,gyztrans1,gzztrans1,freq)
ans1,gxztrans1,gyztrans1,gzztrans1,freq)
ChampKramer2=Kramer(thetaB,phiB,gxx2,gxy2,gxz2,gxy2,gyy2,gyz2,gxz2,gyz2,gzz2,freq)
ChampKramer2trans=Kramer(thetaB,phiB,gxxtrans2,gxytrans2,gxztrans2,gxytrans2,gyytrans2,gyztrans2,gxztrans2,gyztrans2,gzztrans2,freq)
ans2,gxztrans2,gyztrans2,gzztrans2,freq)

R1=((Site1-ChampKramer1)/(Site1))^2+((Site1trans-ChampKramer1trans)/(Site1trans))^2;
% R2=((Site2-ChampKramer2)/(Site2))^2+((Site2trans-ChampKramer2trans)/(Site2trans))^2;
chisqr=sqrt((R1)/2)

```

\* **Kramer**: Ce programme calcule la position en champ magnétique de la transition RPE. Ce programme utilise la fonction positionzero.

```

function ChampKramer=Kramer(thetaB,phiB,gxx,gxy,gxz,gyx,gyy,gyz,gzx,gzy,gzz,freq)
%Ce programme calcule la position en champ de la résonance pour un système
%à spin électronique 1/2 et spin nucléaire 0

```

```

%On génère les valeurs du champ B0. En fait on ne calcule que deux points
%car la relation entre l'énergie de résonance et le champ statique est
%linéaire
B0=[0:200000:200000];

%On génère la base de travail
baseSI=genbaseSI(1/2,0);

%On appelle les opérateurs de spins
[Sx,Sy,Sz,Ix,Iy,Iz]=operateurSI(1/2,0,baseSI);

%On entre le facteur g
g=[gxx gxy gxz; gyx gyy gyz; gzx gzy gzz];

%On calcule la resonance hnu imposé lors de la manip RPE, la fréquence est
%entree en MHz et hnu en cm-1
Efreq=1e6*freq/2.997e10;

%On fait varier le champ statique et on calcule les valeur en cm-1 de la
%transition pour chaque valeur du champ

for index=1:max(size(B0))
    [Etr,E,V1]=positionzero(B0(index),thetaB,phiB,g,Sx,Sy,Sz);
    %On crée un vecteur qui contient chaque valeur de l'énergie
    Etr2(index)=Etr;
end

% Cette étape est fondamentale dans le cas d'une fonction en escalier qui
% est le cas ici. On interpole l'ensemble des valeurs de l'énergie afin que
% pour chaque valeur de B0, il correspondent une valeur de l'énergie
% différente. Cette étape est très importante pour le fit sous cftool. En effet il faut
% s'assurer qu'à chaque variation des paramètres, le Jacobian soit non nul
% afin que le fit puisse évoluer.

% Cette commande sort la valeur du champ magnétique qui correspond à
% l'énergie de la résonance Efreq

ChampKramer=interp1(Etr2,B0,Efreq);

% On s'assure ici de sortir toujours une valeur de champ. C'est une
% nouvelle fois important pour la simulation sur cftool

if ChampKramer==NaN
    ChampKramer=0;
end

```

\* **positionzero**: Ce programme calcule en cm-1 la valeur de la transition RPE.



```
function [Etr,E,V1]=positionzero(B0,thetaB,phiB,g,Sx,Sy,Sz)
%Ce programme calcule la position en énergie des transitions zeeman electronique d'un
% système à spin électronique 1/2 et spin nucléaire nul

%On appelle l'hamiltonian Zeeman electronique
Hzee=zeemanelec(B0,thetaB,phiB,g,Sx,Sy,Sz);

% On diagonalise cet Hamiltonian et on classe par ordre d'énergie
% croissante les valeurs propres et vecteurs propres associés

[V,E]=eig(Hzee);
E=diag(E);
[E,t]=sort(E);
V1=V(:,t);

%On calcule les différences d'énergie entre valeurs propres
Etr=[];
Etr=E(2)-E(1);
```

## II) Programme de génération des atomes de la maille à partir des données cristallographiques

\* **yso**: Ce programme génère à partir des tables cristallographiques, la position des atomes dans la maille. Il est écrit pour la matrice Y2SiO5.

```
function posd=yso(x,y,z)
% génère les positions des Y en site 1 et 2 pour YSO

% à utiliser ensuite avec criste pour générer des mailles
% supplémentaires

Site1=[x y z;
-x+0.5 y -z;
-x -y -z;
x+0.5 -y z;
x+0.5 y+0.5 z+0.5;
-x+1 y+0.5 -z+0.5;
-x+0.5 -y+0.5 -z+0.5;
x+1 -y+0.5 z+0.5];

posd=Site1;
```

\* **criste**: Ce programme génère les positions des atomes dans plusieurs mailles.

```
function pos=criste(posd,nmailles)
```

```

% posd = maille de départ, nmailles : nombre de mailles
% à générer dans une direction

gen=[];
for n=-nmailles:nmailles
for m=-nmailles:nmailles
for l=-nmailles:nmailles
if n==0 & m==0 & l==0
else
gen=[gen;n m l];
end
end
end
end

gen=[0 0 0;gen];

n=max(size(gen));
s=size(posd);
pos=[];
for k=1:n
pose=[posd+ones(s(1),1)*gen(k,:)];
pos=[pos;pose];
end

if (size(unique(pos,'rows'))== size(pos)) & ...
(size(pos,1)==(2*nmailles+1)^3*size(posd,1))
else
disp('ATTENTION ERREUR')
pos=0
end

```

\* **testdist**: Ce programme calcule toutes les distances atomes-atomes à partir d'une position centrale. Il calcule aussi tous les vecteurs. Ce programme utilise les fonctions yso, criste, dist, vec2ang.

```

%calcul des distances
%Position pour le site 1

x=0.306;
y=0.378;
z=0.141;

posd=yso(x,y,z);

%On génère plusieurs mailles
pos=criste(posd,1);

```

```

%Calcul des distances
abc=[10.41 6.721 12.49];
angles = [90 102.65 90];
pdep = [0.306 0.378 0.141];
[d,index]=dist(pdep,pos,abc,angles);
n=max(size(d))
A=[];
C=[];
Vect=[];
Vect1=[];
Vect2=[];
%type 1
rot1 = [cos(78.85*pi/180) cos(11.15*pi/180) 0;0 0 1;cos(23.8*pi/180) -cos(66.2*pi/180) 0];

for i=2:8
A=[A,index(i) d(i) pos(index(i),:)];

Vect(i,:) = pos(index(i),:)-pdep;
Vect1(i,:)=[Vect(i,1)*abc(1,1); Vect(i,2)*abc(1,2); Vect(i,3)*abc(1,3)];
R0(i)=d(i)*1e-10;%on le transforme en m
Vect2(:,i) = rot1*Vect1(i,:)*1e-10;%on le fait tourner et on le transforme en m
[ph1(i),th1(i)] = vec2ang(Vect2(:,i));
phiR(i) = ph1(i)*180/pi;
thetaR(i) = th1(i)*180/pi;
R(:,i)=R0(i)*[sin(thetaR(i)*pi/180)*cos(phiR(i)*pi/180);sin(thetaR(i)*pi/180)*sin(phiR(i)*pi/180);c
os(thetaR(i)*pi/180)];
C=[C,index(i) R0(i) pos(index(i),:) thetaR(i) phiR(i) ];

end

```

\* **dist et dist2**: Ces programmes calculent toutes les distances atome-atome à partir d'une position de départ. On entre les paramètres de maille les angles de la maille. On trie les distances.

```

function [d,index]=dist(pdep,pos,abc,angles);

% calcul des distances dans système (a,b,c) et 3 angles alpha beta gamma
% pdep : position de départ à partir de laquelle sont calculées les distances
% pos : mailles
% abc : vecteur ligne des valeurs des paramètres de maille
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
% d : vecteur des distances dans l'ordre croissant
% index : indices des distances triées (pour avoir les positions
% dans l'ordre des distances post=pos(index,:))

```

```

a=abc(1);
b=abc(2);
c=abc(3);
alpha=angles(1)/180*pi;
beta=angles(2)/180*pi;
gamma=angles(3)/180*pi;

s=size(pos);
mp1=ones(s(1),1)*pdep;
mp1=pos-mp1;
res=mp1(:,1).^2*a^2+mp1(:,2).^2*b^2+mp1(:,3).^2*c^2+...
+2*mp1(:,1).*mp1(:,2)*a*b*cos(gamma)+...
2*mp1(:,2).*mp1(:,3)*b*c*cos(alpha)+...
2*mp1(:,1).*mp1(:,3)*a*c*cos(beta);

%res=(pos-mp1).^2;
%res2=ones(s(1),1)*(abc.^2);
%res=res.*res2;

d=sqrt(res);
[d,index]=sort(d);
% I=find(d<=1e-14);
% d(I)=[];
% % inter=cumsum(d.^(-6)); % somme cumulée
% % inter=sum(d.^(-n));

```

\* **vec2ang**: Programme provenant de easyspin permettant de calculer à partir des coordonnées cartésiennes d'un vecteur, les angles polaires theta phi (voir la doc d'easyspin pour la définition de ces angles).  $[\text{phi}, \text{theta}] = \text{vec2ang}(x)$ . x est un vecteur colonne ou ligne et phi et theta sont en radians.

### III) Spectre ESEEM

\* **Eseemsplitting**: Ce programme calcule les fréquences de transitions ESEEM en diagonalisant l'Hamiltonien total des paires TR-ion de la matrice. On commence par générer les opérateurs de spin électronique et nucléaire par la fonction **sop** (fonction d'easyspin). On entre la facteur g de la TR dans le système de référence des manips. On détermine les coordonnées du champ magnétique dans ce système de référence en entrant les angles du champ (optimisés par la fonction champfitoptim par exemple) et la valeur de la fréquence de travail.

On calcule l'hamiltonien Zeeman électronique de la TR ainsi que l'hamiltonien zeeman nucléaire des ions de l'environnement par la même fonction **hzeeman**. Les magnetons de Bohr sont entrés en MHz. Faire attention aux entrées dans cette fonction.

On génère ensuite tous les atomes de l'environnement à partir d'une position centrale en utilisant les fonctions **yso**, **criste**. On entre la position de départ, les paramètres de maille, les angles de la maille. Pour chaque atome de la maille on calcule l'interaction dipole-dipole magnétique par la fonction **hdipelec\_noyau**. On calcule l'hamiltonien totale du système pour une paire TR-ion de la matrice. On diagonalise cet hamiltonien. On sort les valeurs propres et les vecteurs propres. Ces vecteurs propres vont nous permettre de calculer les éléments des transitions dipolaires magnétiques dans cette base. On commence par écrire l'hamiltonien de transition dans la base de départ. Ensuite, on transforme cet hamiltonien dans le base de vecteurs propres de l'hamiltonien totale (on enlève la trace qui ne participe par aux transitions). Ces calculs nécessitent les fonctions **mqps** et **mqpt**. On calcule ensuite les énergies de transitions ainsi que les intensités associées par la fonction **trans**. On stocke toutes ces informations dans une matrice. On recommence l'ensemble des calculs pour toutes les paires Tr-ion environnement. On trace alors le spectre ESEEM en générant une somme de gaussiennes pondérées par les intensités de transition. Ce programme ne donne pas les spectres ESEEM expérimentaux (on ne fait pas de TF...) mais il donne une idée des transitions que l'on doit observées.

```
%=====
%Ce programme calcule les spectres ESEEM trois pulses pour les interaction
%Erpair yttrium ou Er pair silicium
%=====

clear all, close all

%Opérateur de spin pour le systeme ERpair-Y ou Si
%=====
Sx1 = sop([1/2,1/2], 'xe'); Sy1 = sop([1/2,1/2], 'ye'); Sz1 = sop([1/2,1/2], 'ze');
Ix2 = sop([1/2,1/2], 'ex'); Iy2 = sop([1/2,1/2], 'ey'); Iz2 = sop([1/2,1/2], 'ez');
I=sop([1/2,1/2], 'ee');
%=====

%Facteur g de l'Er1 dans le site 1 dans le référentiel D1D2b
%=====
factg1=[2.92 -3.08 -3.68;-3.08 8.19 5.96;-3.68 5.96 5.52];

% On applique la rotation d'angle 90°
```

```

gxx1=factg1(1,1);
gxy1=factg1(1,2);
gxz1=factg1(1,3);
gyy1=factg1(2,2);
gyz1=factg1(2,3);
gzz1=factg1(3,3);
factg1=[-1 0 0; 0 -1 0; 0 0 1]*[gxx1 gxy1 gxz1; gxy1 gyy1 gyz1; gxz1 gyz1 gzz1]*[-1 0 0; 0 -1 0; 0 0 1];
%=====

%Champ Magnétique dans le referentiel D1D2b
%=====

%Orientation du champ en degré (coordonnées sphériques)
theta= 43.6751;
phi = -1.0377;
n=[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];

%calcul de g apparent
g1 = sqrt(n*factg1*factg1*n);
%Calcul du champ de résonance pour le spin électronique, la fréquence est
%rentrée en MHz
freq= 9631.326;

B0=0.714484*freq/g1*1e-4;

%Coordonnées de B dans D1D2b
B=B0*[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];

%En réalité on considère que le champ statique B0 est fixe parallèle à z. Pour
%retrouver ses coordonnées il faut appliquer les rotations suivantes sur
%[0;0;1]
Rotx=[1 0 0; 0 cos(theta*pi/180) sin(theta*pi/180); 0 -sin(theta*pi/180) cos(theta*pi/180)];
Rotz=[cos(3*pi/2+phi*pi/180)   -sin(3*pi/2+phi*pi/180)   0;   sin(3*pi/2+phi*pi/180)
cos(3*pi/2+phi*pi/180) 0; 0 0 1];
%=====

%Hamiltonian Zeeman électronique de l'ER1 dans le site 1 calculé en MHz d'ou le facteur
%/1.986e-23*29979.2 pour la magnéton de Bohr
%=====
%magnéton de Bohr en MHz
beta=9.2741e-24/1.986e-23*29979.2;

%Hamiltonian Zeeman électronique dans le référentiel du facteur g de l'Er1
%dans le site 1
Hzee1=beta*hzeeman(B,factg1,Sx1,Sy1,Sz1,I);

%On diagonalise cet Hamiltonien pour obtenir la matrice de transformation
%Rg et la matrice diagonale de la forme ws*Sz
[Rg1,Hzed1]=eig(Hzee1);

```

```

we = Hzed1(4,4)*2;
%=====

%Hamiltonian zeeman nucléaire en MHz pour l'Y ou le Si
%=====
gn=-0.2748361;%pour Y
% gn=-1.1106;%pour le Si

gn=gn*[1 0 0;0 1 0;0 0 1];

%Magneton nucléaire en MHz
betan =5.0508e-027/1.986e-23*29979.2;

%On calcule l'Hamiltonien zeeman nucléaire -gn
Hzen=betan*hzeeman(B,-gn,lx2,ly2,lz2,l);
[Vn,En]=eig(Hzen);
wn=max(diag(En))-min(diag(En));

%=====

%Hamiltonien d'interaction entre l'ion Er et l'ion Y
%=====

%Terme isotrope en MHz
%=====
aiso= 0;
Hiso = aiso*(Sx1*Ix2+Sy1*Iy2+Sz1*Iz2);
%=====

%Terme dipole-dipole
%=====
% %Position pour le site 1
x1=0.306;
y1=0.378;
z1=0.141;

posd1=yso(x1,y1,z1);
% %On génère plusieurs mailles
pos1=criste(posd1,1);

% pos=[0.194  0.378 -0.141;
%  0.194 0.122  0.359;
%  0.571 0.257  0.037;
%  0.071 0.743  0.037;
%  0.429 0.743 -0.037];

%Calcul des distances
abc=[10.41 6.721 12.49];

```

```

angles = [90 102.65 90];
pdep = [0.306 0.378 0.141];
[d1,index]=dist(pdep,pos1,abc,angles);
% n=max(size(d));
A1=[];
C1=[];
D1=[];
Vect1=[];
Vect11=[];
Vect12=[];

alpha = 78.85;
betha = 66.20;
%% %type 1
% rot1 = [cos(alpha*pi/180) cos((180-102.65-betha)*pi/180) 0;0 0 1;cos((102.65-alpha)*pi/180) -
cos(betha*pi/180) 0];
%% %type 2
rot1 = [-cos(alpha*pi/180) -cos((180-102.65-betha)*pi/180) 0;0 0 1;-cos((102.65-alpha)*pi/180)
cos(betha*pi/180) 0];

for i=2:max(size(d1))
A1=[A1;index(i) d1(i) pos1(index(i,:))];

Vect1(i,:) = pos1(index(i,:))-pdep;
Vect11(i,:)=[Vect1(i,1)*abc(1,1); Vect1(i,2)*abc(1,2); Vect1(i,3)*abc(1,3)];
R01(i)=d1(i)*1e-10;%on le transforme en m
Vect12(:,i) = rot1*Vect11(i,:)*1e-10;%on le fait tourner et on le transforme en m
[ph1(i),th1(i)] = vec2ang(Vect12(:,i));
phiR1(i) = ph1(i)*180/pi;
thetaR1(i) = th1(i)*180/pi;
R1(:,i)=R01(i)*[sin(thetaR1(i)*pi/180)*cos(phiR1(i)*pi/180);sin(thetaR1(i)*pi/180)*sin(phiR1(i)*pi
/180);cos(thetaR1(i)*pi/180)];

Hdipelecnoyau=hdipelec_noyau(R01(i),R1(:,i),Sx1,Sy1,Sz1,lx2,ly2,lz2,factg1,gn,l)*29979.2;
%=====

%Hamiltonian total du systeme de spin
%=====
Hamiltot=Hzee1+Hiso+Hdipelecnoyau+Hzen;
%on diagonalise l'hamiltonian totale
[Vtot,Hamildiag] = eig(Hamiltot);
%=====

%Energie, position des transitions, intensité des transitions
%=====
%Le champ oscillant doit être perpendiculaire au champ B0
H0=1;

```



```

%H est considéré comme parallèle à x puis transformé dans le référentiel
%D1D2b
H=H0*Rotz*(Rotx*[1;0;0]);
Hdetect=H0*Rotz*(Rotx*[0;1;0]);
% Calcul de la matrice des intensité de transition
[mux,muy,muz]=mqpt(beta*factg1,Sx1,Sy1,Sz1);
%On écrit les trois composantes du champ oscillant sous la forme d'opérateur
%(Coordonnées)*OpérateurIdentité
Hx=H(1)*I;
Hy=H(2)*I;
Hz=H(3)*I;

Hdetectx=H(1)*I;
Hdetecty=H(2)*I;
Hdetectz=H(3)*I;
% On écrit l'hamiltonien de transition dipolaire magnétique dans la base
% initiale
%on Ca
Hdipmag=-mqps(mux,muy,muz,Hx,Hy,Hz);
Hdipmagdetect=-mqps(mux,muy,muz,Hdetectx,Hdetecty,Hdetectz);

%On calcule l'hamiltonian de transition dans la base des vecteurs propres
%de Hamiltot et on enleve la trace de l'hamiltonian qui ne participe pas
%aux transitions
Hdipmagnew=Vtot'*Hdipmag*Vtot-diag(diag(Vtot'*Hdipmag*Vtot));
Hdipmagnewdetect=Vtot'*Hdipmagdetect*Vtot-diag(diag(Vtot'*Hdipmagdetect*Vtot));

[Etr1,Itr1,E1,V1]=trans(Hamildia,Hdipmagnew,H);
Energie_des_niveaux =num2str(E1,8);
C1=[C1;index(i) R01(i)*1e10 pos1(index(i),:) thetaR1(i) phiR1(i) B0*1e4 Etr1(1) Etr1(6) Itr1(1)
Itr1(6)];
end
% Intensite= num2str(Itr'/max(Itr'),8)

%On trace le spectre ESEEM
points=1000;
largeur=1.5;
pas=largeur/points
spectre1=zeros(1,points+1);
for q=1:max(size(d1))-1
for l=1:points+1
spectre1(l)=spectre1(l)+C1(q,11)*gaussianb(pas*(l-1),C1(q,9),0.008,1)+C1(q,12)*gaussianb(pas*(l-
1),C1(q,10),0.008,1);
% D=[D;l gaussian(l,C(q,9),0.01,1)+gaussian(l,C(q,10),0.01,1)];
end
end
end

```

**\*Eseemvariation:** Programme qui fait le même calcul que le précédent mais on fait varier pour chaque atome l'orientation du champ magnétique. On génère des fichiers atome1, atome2,... qui donne les fréquences nucléaires en fonction de l'orientation du champ magnétique, les atomes étant classés de la plus grande à la plus haute distance.

```

%=====
%Ce programme calcule les spectres ESEEM trois pulses pour les interaction
%Erpair yttrium ou Er pair silicium
%=====

clear all, close all

%Opérateur de spin pour le systeme ERpair-Y ou Si
%=====
Sx1 = sop([1/2,1/2] , 'xe'); Sy1 = sop([1/2,1/2] , 'ye'); Sz1 = sop([1/2,1/2] , 'ze');
Ix2 = sop([1/2,1/2] , 'ex'); Iy2 = sop([1/2,1/2] , 'ey'); Iz2 = sop([1/2,1/2] , 'ez');
I=sop([1/2,1/2] , 'ee');
%=====

%Facteur g de l'Er1 dans le site 1 dans le référentiel D1D2b
%=====
% factg1=[2.92 -3.08 -3.68;-3.08 8.19 5.96;-3.68 5.96 5.52];%par OGN fond
factg1=[3.07 -3.124 -3.396;-3.124 8.156 5.756;-3.396 5.756 5.787];%par Sun fond
% factg1=[1.95 -2.212 -3.584;-2.212 4.232 4.986;-3.584 4.986 7.888];%par Sun excité

%Facteur g nucléaire
%=====
gn=-0.2748361; %pour Y
% gn=-1.1106;%pour le Si
gn=gn*[1 0 0;0 1 0;0 0 1];
%=====

%Position des atomes dans la maille et calcul des distances
%=====
pos1=[0.194 0.378 -0.141;
      0.194 0.122 0.359;
      0.571 0.257 0.037;
      0.071 0.743 0.037;
      0.429 0.743 -0.037;
      -0.194 0.622 0.141;
      0.806 0.622 0.141;
      0.694 0.878 0.359;
      0.694 -0.122 0.359;
      0.194 1.122 0.359;
      -0.071 0.257 -0.037;
      0.429 0.757 0.463

```

```

0.071 -0.257 0.037
0.429 -0.257 -0.037
0.571 0.243 0.537
0.429 -0.243 0.463];
% pos1=[0.571 0.257 0.037];
%Calcul des distances
abc=[10.41 6.721 12.49];
angles = [90 102.65 90];
pdep = [0.306 0.378 0.141];
[d1,index]=dist(pdep,pos1,abc,angles);

alpha = 78.85;
betha = 66.20;
rot1 = [-cos(alpha*pi/180) -cos((180-102.65-betha)*pi/180) 0;0 0 1;-cos((102.65-alpha)*pi/180)
cos(betha*pi/180) 0];
%=====
%Initialisation des variables
%=====
C1=[];
A1=[];
Vect1=[];
Vect11=[];
Vect12=[];
%=====

%Hamiltonien d'interaction entre l'ion Er et l'ion Y
%=====

%Terme dipole-dipole
%=====
for i=1:max(size(d1))
A1=[A1;index(i) d1(i) pos1(index(i,:))];

Vect1(i,:) = pos1(index(i,:))-pdep;
Vect11(i,:)=[Vect1(i,1)*abc(1,1); Vect1(i,2)*abc(1,2); Vect1(i,3)*abc(1,3)];
R01(i)=d1(i)*1e-10;%on le transforme en m
Vect12(:,i) = rot1*Vect11(i,:)*1e-10;%on le fait tourner et on le transforme en m
[ph1(i),th1(i)] = vec2ang(Vect12(:,i));
phiR1(i) = ph1(i)*180/pi;
thetaR1(i) = th1(i)*180/pi;
R1(:,i)=R01(i)*[sin(thetaR1(i)*pi/180)*cos(phiR1(i)*pi/180);sin(thetaR1(i)*pi/180)*sin(phiR1(i)*pi
/180);cos(thetaR1(i)*pi/180)];

Hdipelecnoyau=hdipelec_noyau(R01(i),R1(:,i),Sx1,Sy1,Sz1,lx2,ly2,lz2,factg1,gn,I)*29979.2;
%=====

%Champ Magnétique dans le referentiel D1D2b
%=====

```

```

for theta= 0:1:180;
phi = 0;
n=[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];

%calcul de g apparent
g1 = sqrt(n*factg1*factg1*n);
%Calcul du champ de résonance pour le spin électronique, la fréquence est
%reentrée en MHz
freq= 9631.326;

B0=0.714484*freq/g1*1e-4;

%Coordonnées de B dans D1D2b
B=B0*[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];

%En réalité on considère que le champ statique B0 est fixe parallele à z. Pour
%retrouver ses coordonnées il faut appliquer les rotations suivantes sur
%[0;0;1]
Rotx=[1 0 0; 0 cos(theta*pi/180) sin(theta*pi/180); 0 -sin(theta*pi/180) cos(theta*pi/180)];
Rotz=[cos(3*pi/2+phi*pi/180)   -sin(3*pi/2+phi*pi/180)   0;   sin(3*pi/2+phi*pi/180)
cos(3*pi/2+phi*pi/180) 0; 0 0 1];
%=====

%Hamiltonian Zeeman électronique de l'ER1 dans le site 1 calculé en MHz d'ou le facteur
%/1.986e-23*29979.2 pour la magnéton de Bohr
%=====
%magnéton de Bohr en MHz
beta=9.2741e-24/1.986e-23*29979.2;

%Hamiltonian Zeeman électronique dans le référentiel du facteur g de l'Er1
%dans le site 1
Hzee1=beta*hzeeman(B, factg1, Sx1, Sy1, Sz1, l);

%On diagonalise cet Hamiltonien pour obtenir la matrice de transformation
%Rg et la matrice diagonale de la forme ws*Sz
[Rg1, Hzed1]=eig(Hzee1);
we = Hzed1(4,4)*2;
%=====

%Hamiltonian zeeman nucléaire en MHz pour l'Y ou le Si
%=====

%Magneton nucléaire en MHz
betan =5.0508e-027/1.986e-23*29979.2;

%On calcule l'Hamiltonien zeeman nucléaire -gn
Hzen=betan*hzeeman(B, -gn, lx2, ly2, lz2, l);
[Vn, En]=eig(Hzen);
wn=max(diag(En))-min(diag(En));

```

```

%=====

%Hamiltonian total du systeme de spin
%=====
Hamiltot=Hzee1+Hdipelecnoyau+Hzen;
%on diagonalise l'hamiltonian totale
[Vtot,Hamildiag] = eig(Hamiltot);
%=====

%Energie, position des transitions, intensité des transitions
%=====
%Le champ oscillant doit être perpendiculaire au champ B0
H0=1;

%H est considéré comme parallèle à x puis transformé dans le référentiel
%D1D2b
H=H0*Rotz*(Rotx*[1;0;0]);
Hdetect=H0*Rotz*(Rotx*[0;1;0]);
% Calcul de la matrice des intensité de transition
[mux,muy,muz]=mqpt(beta*factg1,Sx1,Sy1,Sz1);
%On écrit les trois composantes du champ oscillant sous la forme d'opérateur
%(Coordonnées)*OpérateurIdentité
Hx=H(1)*I;
Hy=H(2)*I;
Hz=H(3)*I;

Hdetectx=H(1)*I;
Hdetecty=H(2)*I;
Hdetectz=H(3)*I;
% On écrit l'hamiltonien de transition dipolaire magnétique dans la base
% initiale
%on Ca
Hdipmag=-mqps(mux,muy,muz,Hx,Hy,Hz);
Hdipmagdetect=-mqps(mux,muy,muz,Hdetectx,Hdetecty,Hdetectz);

%On calcule l'hamiltonian de transition dans la base des vecteurs propres
%de Hamiltot et on enleve la trace de l'hamiltonian qui ne participe pas
%aux transitions
Hdipmagnew=Vtot'*Hdipmag*Vtot-diag(diag(Vtot'*Hdipmag*Vtot));
Hdipmagnewdetect=Vtot'*Hdipmagdetect*Vtot-diag(diag(Vtot'*Hdipmagdetect*Vtot));

[Etr1,Itr1,E1,V1]=trans(Hamildiag,Hdipmagnew,H);
Energie_des_niveaux =num2str(E1,8);

C1=[C1;theta phi R01(i)*1e10 pos1(index(i),:) Etr1(1) Etr1(6)];

end
partie1 = ['atom', int2str(i), ' = C1;'];

```

```
eval(partie1);
C1=[];
end
```

\* **hzeeman**: Cet hamiltonien calcule l'interaction zeeman électronique et zeeman nucléaire

```
function Hz=hzeeman(B,g,Sx,Sy,Sz,I)
%Hamiltonien zeeman pour un spin 1/2, le champ B à une orientation générale
%le tenseur g est aussi général

% On écrit les trois composantes du champ B sous la forme d'opérateur
%(Coordonnées)*OpérateurIdentité
Bx=B(1)*I;
By=B(2)*I;
Bz=B(3)*I;

%On fait le produit tensoriel des opérateurs de spin avec le tenseur g
[gSx,gSy,gSz]=mqpt(g,Sx,Sy,Sz);

%On calcul l'hamiltonien

Hz=mqps(Bx,By,Bz,gSx,gSy,gSz);
```

\* **hdipelec\_noyau**: Cet hamiltonien calcule l'interaction dipole-dipole entre un spin électronique et un spin nucléaire.

```
function Hdipelecnoyau=hdipelec_noyau(R0,R,S1x,S1y,S1z,I2x,I2y,I2z,g1,g2,I)

% magnéton de Bohr électronique en SI
be=9.2741e-24;
% magnéton de Bohr nucléaire en SI
bn = 5.0508e-027;

% On calcule le moment dipolaire magnétique avec un produit de tensoriel
[mu1x,mu1y,mu1z]=mqpt(be*g1,S1x,S1y,S1z);
[mu2x,mu2y,mu2z]=mqpt(-bn*g2,I2x,I2y,I2z);

% On écrit les trois composantes du vecteur reliant les deux ions
% sous la forme d'opérateur (Coordonnées)*OpérateurIdentité
Rx=R(1)*I;
```

```

Ry=R(2)*I;
Rz=R(3)*I;

% H est calculé en cm-1 d'où le facteur /1.986e-23
%le facteur 1e-7 provient de mu0/4pi en SI
Hdipelecnoyau=1e-7*(mqps(mu1x,mu1y,mu1z,mu2x,mu2y,mu2z)/R0^3-...
    3*mqps(mu1x,mu1y,mu1z,Rx,Ry,Rz)*mqps(mu2x,mu2y,mu2z,Rx,Ry,Rz)/R0^5)/1.9812e-
23;

```

\* **trans**: Cette fonction calcule les énergies de transition ainsi que les intensités associées. Attention les deux hamiltoniens doivent être rentrés dans la même base de travail. On calcule aussi le diagramme de niveaux d'énergie ainsi que les vecteurs propres de l'hamiltonien total.

```

function [Etr,Itr,E,V1]=trans(Hamil,Hdipmag,H)
% calcul du diagramme de niveaux d'énergie de l'hamiltonien de paire et
% des vecteurs propres associés
% Calcul des energies de transitions et des intensités correspondante

% On diagonalise l'Hamiltonien et on classe par ordre d'énergie
% croissante les valeurs de l'energie avec les vecteurs propres associés
[V,E]=eig(Hamil);
E=diag(real(E));
[E,I]=sort(E);
E=E-E(1);
V1=V(:,I);

%On calcul les differences d'énergie entre valeurs propres
%c'est à dire les positions des transitions ainsi que les intensité
%associées
Etr=[];
Itr=[];
k=0;
for index=1:max(size(E))-1
for index2=index+1:max(size(E))
    k=k+1;
    %calcul des énergies de transition
    Etr(k)=E(index2)-E(index);
    %calcul des intensités de transition

Itr(k)=(conj((conj(V1(:,index2))))'*Hdipmag*V1(:,index))*conj(conj((conj(V1(:,index2))))'*Hdipmag*V1(:,index
)));

end
end

```

On a réalisé un ensemble de programme qui permet d'optimiser plusieurs paramètres d'entrée connaissant les fréquences ESEEM expérimentales. Le programme calcule ces fréquences, les compare aux fréquences ESEEM expérimentales puis fait changer les paramètres que l'on désire optimiser. On peut aisément adapter ces programmes afin d'affiner les paramètres désirés: interaction, position du champ magnétique....

Cet ensemble de programme fait appel aux fonctions **frequence**, **freqfit** et **freqoptim**.

**\* freqoptim:**

```
% Programme qui optimise la valeur de gfit1, c'est à dire qui minimise la
% valeur sortant de Freqfit en faisant varier le A

%On charge les données à optimiser et on crée des colonnes x et y, par
%ordre de distance croissante

Position11=0.2618;
Position12=0.9016;

% Position21=0.2621;
% Position22=0.973;
%
% Position31= 0.1932;
% Position32=1.0282;
% Position41=0.2786;
% Position42=0.9017;
% Position=[Position11 Position12 Position21 Position22 Position31 Position32 Position41
Position42];

global Position11 Position12

%Valeur de départ du tenseur superhyperfin dans l'ordre R0, aiso, thetaR,
%phiR
Ashdep=[43.6751 -1.0377 78.85 66.20 0]

%Contraintes imposées lors du fit
Ashlow=[43.6751 -1.0377 76.85 58.2 -2];
Ashhigh=[43.6751 -1.0377 83.85 68.2 2];
```



```
%La fonction fmincon optimise les valeurs de A suhyp en prenant des
%valeurs de départ Adep, des contraintes: bornes inférieures Alow, et
%bornes supérieures Ahigh
Ashfinal = fmincon('Freqfit',Ashdep,[],[],[],[],Ashlow,Ashhigh)
```

\* **freqfit**: Ce programme définit les paramètres à affiner pour simuler les fréquences de transition ESEEM. On peut changer ici les nombre de paramètre à affiner. Ne pas oublier de changer les programmes Frequence et freqfitoptim en conséquence.

```
function chisqr=Freqfit(Ash)

% global Position11 Position12 Position21 Position22 Position31 Position32 Position41
Position42
global Position11 Position12

%Appel du tenseur A
theta = Ash(1);
phi = Ash(2);
alpha = Ash(3);
betha = Ash(4);
aiso = Ash(5);
[theta phi alpha betha aiso]

Freqtransition=Frequence(theta,phi,alpha,betha,aiso);

R1=((Position11-Freqtransition(1,1))/(Position11))^2;
R2=((Position12-Freqtransition(1,2))/(Position12))^2;
% R3=((Position(1,3)-Freqtransition(1,3))/(Position(1,3)))^2;
% R4=((Position(1,4)-Freqtransition(1,4))/(Position(1,4)))^2;
% R5=((Position(1,5)-Freqtransition(1,5))/(Position(1,5)))^2;
% R6=((Position(1,6)-Freqtransition(1,6))/(Position(1,6)))^2;
% R7=((Position(1,7)-Freqtransition(1,7))/(Position(1,7)))^2;
% R8=((Position(1,8)-Freqtransition(1,8))/(Position(1,8)))^2;

% chisqr=sqrt((R1+R2+R3+R4+R5+R6+R7+R8)/2)

chisqr=1*sqrt((R1)/2)
```

\***Frequence**: Ce programme calcule les fréquences de transitions à partir de l'hamiltonien totale.

```
function Freqtransition=Frequence(theta,phi,alpha,betha,aiso)

%Opérateur de spin pour le systeme ERpair-Erpair
%=====
Sx1 = sop([1/2,1/2] , 'xe'); Sy1 = sop([1/2,1/2] , 'ye'); Sz1 = sop([1/2,1/2] , 'ze');
```

```

Ix2 = sop([1/2,1/2] , 'ex'); Iy2 = sop([1/2,1/2] , 'ey'); Iz2 = sop([1/2,1/2] , 'ez');
I=sop([1/2,1/2] , 'ee');
%=====

%Facteur g de l'Er1 dans le site 1 dans le référentiel D1D2b
%=====
factg1=[2.92 -3.08 -3.68;-3.08 8.19 5.96;-3.68 5.96 5.52];

% % On applique la rotation d'angle 90%
% % gxx1=factg1(1,1);
% % gxy1=factg1(1,2);
% % gxz1=factg1(1,3);
% % gyy1=factg1(2,2);
% % gyz1=factg1(2,3);
% % gzz1=factg1(3,3);
% % factg1=[-1 0 0;0 -1 0;0 0 1]*[gxx1 gxy1 gxz1;gxy1 gyy1 gyz1;gxz1 gyz1 gzz1]*[-1 0 0;0 -1 0;0 0
1];
% %=====

%Champ Magnétique dans le referentiel D1D2b
%=====
n=[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];

%calcul de g apparent
g1 = sqrt(n*factg1*factg1*n);
%Calcul du champ de résonance pour le spin électronique, la fréquence est
%rentrée en MHz
freq= 9631.326;
B0=0.714484*freq/g1*1e-4;

%Coordonnées de B dans D1D2b
B=B0*[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];

%En réalité on considère que le champ statique B0 est fixe parallele à z. Pour
%retrouver ses coordonnées il faut appliquer les rotations suivantes sur
%[0;0;1]
Rotx=[1 0 0; 0 cos(theta*pi/180) sin(theta*pi/180); 0 -sin(theta*pi/180) cos(theta*pi/180)];
Rotz=[cos(3*pi/2+phi*pi/180)   -sin(3*pi/2+phi*pi/180)   0;   sin(3*pi/2+phi*pi/180)
cos(3*pi/2+phi*pi/180) 0; 0 0 1];
%=====

%Hamiltonian Zeeman électronique de l'ER1 dans le site 1 calculé en MHz d'ou le facteur
%/1.986e-23*29979.2 pour la magnéton de Bohr
%=====
%magnéton de Bohr en MHz
beta=9.2741e-24/1.986e-23*29979.2;

%Hamiltonian Zeeman électronique dans le référentiel du facteur g de l'Er1
%dans le site 1

```

```

Hzee1=beta*hzeeman(B,factg1,Sx1,Sy1,Sz1,I);

%On diagonalise cet Hamiltonien pour obtenir la matrice de transformation
%Rg et la matrice diagonale de la forme ws*Sz
[Rg1,Hzed1]=eig(Hzee1);
we = Hzed1(4,4)*2;
%=====

%Hamiltonian zeeman nucléaire en MHz pour l'Y ou le Si
%=====
gn=-0.2748361;%pour Y
% gn=-1.1106;%pour le Si

gn=gn*[1 0 0;0 1 0;0 0 1];

%Magneton nucléaire en MHz
betan =5.0508e-027/1.986e-23*29979.2;

%On calcule l'Hamiltonien zeeman nucléaire -gn
Hzen=betan*hzeeman(B,-gn,lx2,ly2,lz2,I);
[Vn,En]=eig(Hzen);
wn=max(diag(En))-min(diag(En));

%=====

%Hamiltonien d'interaction entre l'ion Er et l'ion Y
%=====

%Terme dipole-dipole
%=====

%On entre la position des atomes
% pos=[0.194  0.378  -0.141;
%  0.194 0.122  0.359;
%  0.571 0.257  0.037;
%  0.071 0.743  0.037];
pos=[0.194 0.122 0.359];

%Calcul des distances
abc=[10.41 6.721 12.49];
angles = [90 102.65 90];
pdep = [0.306 0.378 0.141];
[d,index]=dist(pdep,pos,abc,angles);
A=[];
Vect=[];
Vect1=[];
Vect2=[];
Freqtransition=[];

```

```

% % %type 1
% rot1 = [cos(78.85*pi/180) cos(11.15*pi/180) 0;0 0 1;cos(23.8*pi/180) -cos(66.2*pi/180) 0];
% %type 2
rot1 = [-cos(alpha*pi/180) -cos((180-102.65-beta)*pi/180) 0;0 0 1;-cos((102.65-alpha)*pi/180)
cos(beta*pi/180) 0];

Hiso = aiso*(Sx1*Ix2+Sy1*Iy2+Sz1*Iz2);
for q=1:max(size(d))
%Terme isotrope en MHz

A=[A;index(q) d(q) pos(index(q),:)];
Vect(q,:) = pos(index(q),:)-pdep;
Vect1(q,:)=[Vect(q,1)*abc(1,1); Vect(q,2)*abc(1,2); Vect(q,3)*abc(1,3)];
R0(q)=d(q)*1e-10;%on le transforme en m
Vect2(:,q) = rot1*Vect1(q,:)*1e-10;%on le fait tourner et on le transforme en m
[ph1(q),th1(q)] = vec2ang(Vect2(:,q));
phiR(q) = ph1(q)*180/pi;
thetaR(q) = th1(q)*180/pi;
R(:,q)=R0(q)*[sin(thetaR(q)*pi/180)*cos(phiR(q)*pi/180);sin(thetaR(q)*pi/180)*sin(phiR(q)*pi/180)
0];cos(thetaR(q)*pi/180)];
Hdipelecnoyau=hdipelec_noyau(R0(q),R(:,q),Sx1,Sy1,Sz1,Ix2,Iy2,Iz2,factg1,gn,l)*29979.2;

%Hamiltonian total du systeme de spin
%=====
Hamiltot=Hzee1+Hiso+Hdipelecnoyau+Hzen;
%on diagonalise l'hamiltonian totale
[Vtot,Hamildia] = eig(Hamiltot);
%=====

%Energie, position des transitions, intensité des transitions
%=====
%Le champ oscillant doit être perpendiculaire au champ B0
H0=1;

%H est considéré comme parallèle à x puis transformé dans le référentiel
%D1D2b
H=H0*Rotz*(Rotx*[1;0;0]);

% Calcul de la matrice des intensité de transition
[mux,muy,muz]=mqpt(beta*factg1,Sx1,Sy1,Sz1);
%On écrit les trois composantes du champ oscillant sous la forme d'opérateur
%(Coordonnées)*OpérateurIdentité
Hx=H(1)*I;
Hy=H(2)*I;
Hz=H(3)*I;

% On écrit l'hamiltonien de transition dipolaire magnétique dans la base
% initiale

```

```

%on Ca
Hdipmag=-mqps(mux,muy,muz,Hx,Hy,Hz);

%On calcule l'hamiltonian de transition dans la base des vecteurs propres
%de Hamiltot et on enleve la trace de l'hamiltonian qui ne participe pas
%aux transitions
Hdipmagnew=Vtot'*Hdipmag*Vtot-diag(diag(Vtot'*Hdipmag*Vtot));
[Etr,Itr,E1,V1]=trans(Hamildiag,Hdipmagnew,H);
Freq1=min(Etr(1),Etr(6));
Freq2=max(Etr(1),Etr(6));
end
Freqtransition=[Freq1 Freq2];
resu=num2str(Freqtransition,10)
    
```

On a programme un ensemble de fonctions qui permet de calculer les spectres ESEEM en utilisant les formules de Mims (PRB 1972 p. 3543). Ces fonctions sont Erpair\_YSiMims, transMims,

\* **Erpair\_YSiMims**: Ce programme en principe général s'applique au cas de l'Er dans Y2SiO5. Le programme calcule l'hamiltonien totale du système ainsi que l'hamiltonien de transition en utilisant la fonction **transMims**.. Ensuite on calcule la trace temporelle de l'écho en appliquant la formule de Mims: fonction **Mims**.

```

%=====
%Ce programme calcule les spectres ESEEM trois pulses pour les interaction
%Erpair yttrium ou Er pair silicium
%=====

clear all, close all

%Opérateur de spin pour le systeme ERpair-Erpair
%=====
Sx1 = sop([1/2,1/2] , 'xe'); Sy1 = sop([1/2,1/2] , 'ye'); Sz1 = sop([1/2,1/2] , 'ze');
Ix2 = sop([1/2,1/2] , 'ex'); Iy2 = sop([1/2,1/2] , 'ey'); Iz2 = sop([1/2,1/2] , 'ez');
I=sop([1/2,1/2] , 'ee');
%=====

%Facteur g de l'Er1 dans le site 1 dans le référentiel D1D2b
%=====
factg1=[2.92 -3.08 -3.68;-3.08 8.19 5.96;-3.68 5.96 5.52];

%Champ Magnétique dans le referentiel D1D2b
%=====
%Intensité du champ magnétique en Tesla
    
```

```

% B0 = 0.06752963;
%Orientation du champ en degré (coordonnées sphériques)
theta= 43.6751;
phi = -1.0377;

n=[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];

%calcul de g apparent
g1 = sqrt(n*factg1*factg1*n);
%Calcul du champ de résonance pour le spin électronique, la fréquence est
%reentrée en MHz
freq= 9631.326;
% freq=9653
B0=0.714484*freq/g1*1e-4
ch=num2str(B0,8)

%Coordonnées de B dans D1D2b
B=B0*[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];

%En réalité on considère que le champ statique B0 est fixe parallèle à z. Pour
%retrouver ses coordonnées il faut appliquer les rotations suivantes sur
%[0;0;1]
Rotx=[1 0 0; 0 cos(theta*pi/180) sin(theta*pi/180); 0 -sin(theta*pi/180) cos(theta*pi/180)];
Rotz=[cos(3*pi/2+phi*pi/180)   -sin(3*pi/2+phi*pi/180)   0;   sin(3*pi/2+phi*pi/180)
cos(3*pi/2+phi*pi/180) 0; 0 0 1];
%=====

%Hamiltonian Zeeman électronique de l'ER1 dans le site 1 calculé en MHz d'ou le facteur
%/1.986e-23*29979.2 pour la magnéton de Bohr
%=====
%magnéton de Bohr en MHz
beta=9.2741e-24/1.986e-23*29979.2;

%Hamiltonian Zeeman électronique dans le référentiel du facteur g de l'Er1
%dans le site 1
Hzee1=beta*hzeeman(B,factg1,Sx1,Sy1,Sz1,I);

%On diagonalise cet Hamiltonien pour obtenir la matrice de transformation
%Rg et la matrice diagonale de la forme ws*Sz
[Rg1,Hzed1]=eig(Hzee1);
we = Hzed1(4,4)*2
%=====

%Hamiltonian zeeman nucléaire en MHz pour l'Y ou le Si
%=====
gn1=-0.2748361; %pour Y
gn2=-1.1106;%pour le Si

gn1=gn1*[1 0 0;0 1 0;0 0 1];

```

```

gn2=gn2*[1 0 0;0 1 0;0 0 1];

%Magneton nucléaire en MHz
betan =5.0508e-027/1.986e-23*29979.2;

%On calcule l'Hamiltonien zeeman nucléaire -gn
Hzen1=betan*hzeeman(B,-gn1,lx2,ly2,lz2,l);
Hzen2=betan*hzeeman(B,-gn2,lx2,ly2,lz2,l);
[Vn,En]=eig(Hzen1);
wn=max(diag(En))-min(diag(En))

% [Vn,En]=eig(Hzen);
% wn=max(diag(En))-min(diag(En));

%=====

%Terme dipole-dipole
%=====
%Position pour le site 1

pos1=[0.194 0.378 -0.141;
0.194 0.122 0.359;
0.571 0.257 0.037;
0.071 0.743 0.037;
0.429 0.743 -0.037;
-0.194 0.622 0.141;
0.806 0.622 0.141;
0.694 0.878 0.359;
0.694 -0.122 0.359;
0.194 1.122 0.359;
-0.071 0.257 -0.037;
0.429 0.757 0.463
0.071 -0.257 0.037
0.429 -0.257 -0.037
0.571 0.243 0.537
0.429 -0.243 0.463];

%Calcul des distances
abc=[10.41 6.721 12.49];
angles = [90 102.65 90];
pdep = [0.306 0.378 0.141];
[d1,index1]=dist(pdep,pos1,abc,angles);
n1=max(size(pos1));
% [d2,index2]=dist(pdep,pos2,abc,angles);
% n2=max(size(pos2));

A=[];

```

```

C=[];
Vect=[];
Vect1=[];
Vect2=[];
%% %type 1
rot1=[cos(78.85*pi/180) cos(11.15*pi/180) 0;0 0 1;cos(23.8*pi/180) -cos(66.2*pi/180) 0];
%% %type 2
alpha = 78.85;
betha = 66.2;

rot1 = [-cos(alpha*pi/180) -cos((180-102.65-betha)*pi/180) 0;0 0 1;-cos((102.65-alpha)*pi/180)
cos(betha*pi/180) 0];

%% %type 2
rot1 = [-cos(78.85*pi/180) -cos(11.15*pi/180) 0;0 0 1;-cos(23.8*pi/180) cos(66.2*pi/180) 0];

%=====

%Energie, position des transitions, intensité des transitions
%=====
%Le champ oscillant doit être perpendiculaire au champ B0
H0=1;

%H est considéré comme parallèle à x puis transformé dans le référentiel
%D1D2b
H=H0*Rotz*(Rotx*[1;0;0]);
Hdetect=H0*Rotz*(Rotx*[0;1;0]);
Produit_scalaire=(H(1)*B(1)+H(2)*B(2)+H(3)*B(3))/(H0*B0)

% Calcul de la matrice des intensité de transition
[mux,muy,muz]=mqpt(beta*factg1,Sx1,Sy1,Sz1);
%On écrit les trois composantes du champ oscillant sous la forme d'opérateur
%(Coordonnées)*OpérateurIdentité
Hx=H(1)*I;
Hy=H(2)*I;
Hz=H(3)*I;

Hdetectx=H(1)*I;
Hdetecty=H(2)*I;
Hdetectz=H(3)*I;

% On écrit l'hamiltonien de transition dipolaire magnétique dans la base
% initiale

Hdipmag=-mqps(mux,muy,muz,Hx,Hy,Hz);
%=====

```



```

%=====
nbr=700;
resualpha0=ones(nbr+1,1);
resubetha0=ones(nbr+1,1);
resualphaSi0=ones(nbr+1,1);
resubethaSi0=ones(nbr+1,1);

for p=1:n1
% A=[A;index1(p) d1(p) pos1(index1(p),:)];

Vect(p,:) = pos1(index1(p),:)-pdep;
Vect1(p,:)=[Vect(p,1)*abc(1,1); Vect(p,2)*abc(1,2); Vect(p,3)*abc(1,3)];
R0(p)=d1(p)*1e-10;

%on le transforme en m
Vect2(:,p) = rot1*Vect1(p,:)*1e-10;%on le fait tourner et on le transforme en m
[ph1(p),th1(p)] = vec2ang(Vect2(:,p));
phiR(p) = ph1(p)*180/pi;
thetaR(p) = th1(p)*180/pi;
R(:,p)=R0(p)*[sin(thetaR(p)*pi/180)*cos(phiR(p)*pi/180);sin(thetaR(p)*pi/180)*sin(phiR(p)*pi/180);cos(thetaR(p)*pi/180)];
Hdipnoyau=hdipelec_noyau(R0(p),R(:,p),Sx1,Sy1,Sz1,lx2,ly2,lz2,factg1,gn1,I)*29979.2;

%Hamiltonian total du systeme de spin
%=====
Hamiltot=Hzee1+Hdipnoyau+Hzen1;
%on diagonalise l'hamiltonian totale
[Vtot,Hamildiag] = eig(Hamiltot);
%=====

[Etr,M,Itr,E1,V1]=transMims(Hamiltot,Hdipmag,H);

%Trace temporelle de l'écho par la formule de Mims
%=====
%On calcule la formule de Mims en entrant l'hamiltonian Hdipmagneu exprimé dans la base de
vecteur propre du probleme
Hdipmagneu=Vtot*Hdipmag*Vtot;
tau = 0.136; % [µs]
Valphafin=[];
Vbethafin=[];
Temps=[];
dT = .128;% [µs]
walpha= Etr(6); % [MHz]
wbetha=Etr(1); % [MHz]

```

```

for index3=0:nbr
    T=index3*.128;
    [Valpha,Vbeta]=Mims(tau,T,walpha,wbeta,Hdipmagnew);
    Temps=[Temps,T];

    Valphafin=[Valphafin;Valpha/1e14];
    Vbethafin=[Vbethafin;Vbeta/1e14];
end
Temps=Temps';
partie1 = ['Valphafin', int2str(p), ' = Valphafin'];
eval(partie1);

partie2 = ['Vbethafin', int2str(p), ' = Vbethafin'];
eval(partie2);
partie3=['resualpha', int2str(p), ' = resualpha',int2str(p-1),'.*Valphafin'];
eval(partie3);
partie4=['resubeta', int2str(p), ' = resubeta',int2str(p-1),'.*Vbethafin'];
eval(partie4);
end

EtauT=[];

%Calcul de la trace temporelle
%=====

EtauT=0.5*(resualpha2+resubeta2);
%=====

%Tracer de la trace temporelle et du spectre ESEEM
%=====

subplot(2,1,1);
plot(Temps,EtauT,'b');
title("Three-pulse ESEEM time-domain signal");
xlabel('T [μs]');

%Transformée de fourier
subplot(2,1,2);
nn = 5*max(size(Temps));
%fonction d'apodisation de type Kaiser
alpha = 6;
HammingWin=apowin('ham',length(EtauT)).';
% KaiserWin = apowin('kai',length(EtauT),alpha).';
spectot = abs(fftshift(fft((EtauT-mean(EtauT)).*HammingWin',nn)));

```

```
axex=fdaxis(dT,nn)';
plot(fdaxis(dT,nn),spectot);
title('Three-pulse ESEEM magnitude spectrum');

xlabel('freq [MHz]');
%=====
```

\* **transMims**: Ce programme calcule les énergies de transitions d'un hamiltonien Hamil ainsi que les intensités associées (Hdipmag). C'est déjà un programme que nous avons utilisé sous un autre nom.

```
function [Etr,M,Itr,E,V1]=transMims(Hamil,Hdipmag,H)
% calcul du diagramme de niveaux d'énergie de l'hamiltonien de paire et
% des vecteurs propres associés
% Calcul des energies de transitions et des intensités correspondante

% On diagonalise l'Hamiltonien et on classe par ordre d'énergie
% croissante les valeurs de l'energie avec les vecteurs propres associés
[V,E]=eig(Hamil);
E=diag(real(E));
[E,I]=sort(E);
E=E-E(1);
V1=V(:,I);

%On calcul les differences d'énergie entre valeurs propres
%c'est à dire les positions des transitions ainsi que les intensité
%associées
Etr=[];
Itr=[];
k=0;
for index=1:max(size(E))-1
for index2=index+1:max(size(E))
k=k+1;
%calcul des énergies de transition
Etr(k)=E(index2)-E(index);
%calcul des profondeur de modulation
M(k)=V1(:,index2)*Hdipmag*V1(:,index);

Itr(k)=(conj((conj(V1(:,index2))))*Hdipmag*V1(:,index))*conj(conj((conj(V1(:,index2))))*Hdipmag*V1(:,index
)));
end
end
```

\* **Mims**: Ce programme calcule les expressions de Mims pour la trace temporelle de l'intensité de l'écho. Il calcule aussi les profondeurs de modulation que l'on peut faire sortir de cette fonction si on le désire.

```

function [Valpha,Vbeta]=Mims(tau,T,walpha,wbeta,Hdipmagnew)

M13=abs(Hdipmagnew(3,1));
M23=abs(Hdipmagnew(3,2));
M31=abs(Hdipmagnew(1,3));
M32=abs(Hdipmagnew(2,3));

M14=abs(Hdipmagnew(4,1));
M24=abs(Hdipmagnew(4,2));
M41=abs(Hdipmagnew(1,4));
M42=abs(Hdipmagnew(2,4));

chi0=0.5*(M31^4+M32^4+M41^4+M42^4);
chi34=(M31*M41)^2+(M32*M42)^2;
chi12=(M31*M32)^2+(M41*M42)^2;
chi3412=real(conj(Hdipmagnew(1,3))*Hdipmagnew(2,3)*conj(Hdipmagnew(2,4))*Hdipmagnew(1,4
));

Valpha=chi0+chi12*cos(2*pi*wbeta*tau)+chi34*cos(2*pi*walpha*(tau+T))+2*chi3412*cos(2*pi*w
beta*tau)*cos(2*pi*walpha*(tau+T));
Vbeta=chi0+chi34*cos(2*pi*walpha*tau)+chi12*cos(2*pi*wbeta*(tau+T))+2*chi3412*cos(2*pi*w
alpha*tau)*cos(2*pi*wbeta*(tau+T));

```

\* **Erpair\_YSi**: On a aussi programmé une fonction qui calcule la trace temporelle de l'intensité de l'écho à partir de l'opérateur densité. On fixe la longueur des pulses, le cyclage de phase. En principe c'est ce programme qui reproduit le mieux les expériences d'ESEEM. Cependant pour l'instant, on n'arrive pas bien à représenter les intensités des raies ESEEM. Ce programme permet aussi de tracer l'allure de l'écho et le tracer. Ce programme utilise la fonction **evolve** de easyspin.

```

%=====
%Ce programme calcule les spectres ESEEM trois pulses pour les interaction
%Erpair yttrium ou Er pair silicium
%=====

clear all, close all

%Opérateur de spin pour le systeme ERpair-Erpair
%=====
Sx1 = sop([1/2,1/2] , 'xe'); Sy1 = sop([1/2,1/2] , 'ye'); Sz1 = sop([1/2,1/2] , 'ze');
Ix2 = sop([1/2,1/2] , 'ex'); Iy2 = sop([1/2,1/2] , 'ey'); Iz2 = sop([1/2,1/2] , 'ez');
I = sop([1/2,1/2] , 'ee');
%=====

```

```

%Facteur g de l'Er1 dans le site 1 dans le référentiel D1D2b
%=====
factg1=[2.92 -3.08 -3.68;-3.08 8.19 5.96;-3.68 5.96 5.52];

% =====

%Champ Magnétique dans le referentiel D1D2b
%=====
%Intensité du champ magnétique en Tesla
% B0 = 0.06752963;
%Orientation du champ en degré (coordonnées sphériques)
theta= 43.6751;
phi = -1.0377;

n=[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];

%calcul de g apparent
g1 = sqrt(n*factg1*factg1*n);
%Calcul du champ de résonance pour le spin électronique, la fréquence est
%rentrée en MHz
freq= 9631.326;
% freq=9653
B0=0.714484*freq/g1*1e-4
ch=num2str(B0,8)

%Coordonnées de B dans D1D2b
B=B0*[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];

%En réalité on considère que le champ statique B0 est fixe parallele à z. Pour
%retrouver ses coordonnées il faut appliquer les rotations suivantes sur
%[0;0;1]
Rotx=[1 0 0; 0 cos(theta*pi/180) sin(theta*pi/180); 0 -sin(theta*pi/180) cos(theta*pi/180)];
Rotz=[cos(3*pi/2+phi*pi/180)   -sin(3*pi/2+phi*pi/180)   0;   sin(3*pi/2+phi*pi/180)
cos(3*pi/2+phi*pi/180) 0; 0 0 1];
%=====

%Hamiltonian Zeeman électronique de l'ER1 dans le site 1 calculé en MHz d'ou le facteur
%/1.986e-23*29979.2 pour la magnéton de Bohr
%=====
%magnéton de Bohr en MHz
beta=9.2741e-24/1.986e-23*29979.2;

%Hamiltonian Zeeman électronique dans le référentiel du facteur g de l'Er1
%dans le site 1
Hzee1=beta*hzeeman(B,factg1,Sx1,Sy1,Sz1,l);

%On diagonalise cet Hamiltonien pour obtenir la matrice de transformation
%Rg et la matrice diagonale de la forme ws*Sz

```

```

[Rg1,Hzed1]=eig(Hzee1);
we = Hzed1(4,4)*2
%=====

%Hamiltonian zeeman nucléaire en MHz pour l'Y ou le Si
%=====
gn=-0.2748361; %pour Y
% gn=-1.1106;%pour le Si

gn=gn*[1 0 0;0 1 0;0 0 1];

%Magneton nucléaire en MHz
betan =5.0508e-027/1.986e-23*29979.2;

%On calcule l'Hamiltonien zeeman nucléaire -gn
Hzen=betan*hzeeman(B,-gn,lx2,ly2,lz2,l);
[Vn,En]=eig(Hzen);
wn=max(diag(En))-min(diag(En));

%=====

%Hamiltonien d'interaction entre l'ion Er et l'ion Y
%=====

% %Terme isotrope en MHz
% %=====
% aiso= 0.02;
% Hiso = aiso*(Sx1*Ix2+Sy1*Iy2+Sz1*Iz2);
% %=====

%Terme dipole-dipole
%=====

%Position pour le site 1

x=0.306;
y=0.378;
z=0.141;

posd=yso(x,y,z);

%On génère plusieurs mailles
pos=criste(posd,1);

%Calcul des distances
abc=[10.41 6.721 12.49];
angles = [90 102.65 90];
pdep = [0.306 0.378 0.141];

```

```

[d,index]=dist(pdep,pos,abc,angles);
n=max(size(d));
A=[];
C=[];
Vect=[];
Vect1=[];
Vect2=[];
% % %type 1
% rot1 = [cos(78.85*pi/180) cos(11.15*pi/180) 0;0 0 1;cos(23.8*pi/180) -cos(66.2*pi/180) 0];
% %type 2
alpha = 78.85;
betha = 66.2;

rot1 = [-cos(alpha*pi/180) -cos((180-102.65-betha)*pi/180) 0;0 0 1;-cos((102.65-alpha)*pi/180)
cos(betha*pi/180) 0];

for p=2:n
A=[A;index(p) d(p) pos(index(p),:)];

Vect(p,:) = pos(index(p,:),)-pdep;
Vect1(p,:)=[Vect(p,1)*abc(1,1); Vect(p,2)*abc(1,2); Vect(p,3)*abc(1,3)];
R0(p)=d(p)*1e-10;%on le transforme en m
Vect2(:,p) = rot1*Vect1(p,:)*1e-10;%on le fait tourner et on le transforme en m
[ph1(p),th1(p)] = vec2ang(Vect2(:,p));
phiR(p) = ph1(p)*180/pi;
thetaR(p) = th1(p)*180/pi;
R(:,p)=R0(p)*[sin(thetaR(p)*pi/180)*cos(phiR(p)*pi/180);sin(thetaR(p)*pi/180)*sin(phiR(p)*pi/180)
0];cos(thetaR(p)*pi/180)];
end

% %type 2
% rot2 = [-cos(78.85*pi/180) -cos(11.15*pi/180) 0;0 0 1;-cos(23.8*pi/180) cos(66.2*pi/180) 0];
% Vect2 = rot2*Vect*1e-10%on le fait tourner et on le transforme en m
% [ph2,th2] = vec2ang(Vect2);
% phiR = ph2*180/pi
% thetaR = th2*180/pi
%
R=R0*[sin(thetaR*pi/180)*cos(phiR*pi/180);sin(thetaR*pi/180)*sin(phiR*pi/180);cos(thetaR*pi/180)]

% %Coordonnées de l'axe de la paire par rapport au référentiel du
% %laboratoire qui est fixe, par rapport au champ B
% Vect1 =Rotx'*Rotz'*Vect1
% R= Rotx'*Rotz'*R
% % Vect2 =Rotx'*Rotz'*Vect2;
% Produit_scalaire2=(R(1)*B(1)+R(2)*B(2)+R(3)*B(3))/(R0*B0)

Hdipelecnoyau=hdipelec_noyau(R0(2),R(:,2),Sx1,Sy1,Sz1,lx2,ly2,lz2,factg1,gn,l)*29979.2;
%=====

```

```

%Hamiltonian total du systeme de spin
%=====
Hamiltot=Hzee1+Hdipelecnoyau+Hzen;
%on diagonalise l'hamiltonian totale
[Vtot,Hamildiag] = eig(Hamiltot);
%=====

%Hamiltonian total dans le referentiel tournant à la fréquence 9500 MHz
%=====
Hamiltournant=Hamildiag-we*Sz1;
%=====

%Energie, position des transitions, intensité des transitions
%=====
%Le champ oscillant doit être perpendiculaire au champ B0
H0=1;

%H est considéré comme parallèle à x puis transformé dans le référentiel
%D1D2b
H=H0*Rotz*(Rotx*[1;0;0]);
Hdetect=H0*Rotz*(Rotx*[0;1;0]);
Produit_scalaire=(H(1)*B(1)+H(2)*B(2)+H(3)*B(3))/(H0*B0)

% Calcul de la matrice des intensité de transition
[mux,muy,muz]=mqpt(beta*factg1,Sx1,Sy1,Sz1);
%On écrit les trois composantes du champ oscillant sous la forme d'opérateur
%(Coordonnées)*OpérateurIdentité
Hx=H(1)*I;
Hy=H(2)*I;
Hz=H(3)*I;

Hdetectx=H(1)*I;
Hdetecty=H(2)*I;
Hdetectz=H(3)*I;
% On écrit l'hamiltonien de transition dipolaire magnétique dans la base
% initiale
Hdipmag=-mqps(mux,muy,muz,Hx,Hy,Hz);
Hdipmagdetect=-mqps(mux,muy,muz,Hdetectx,Hdetecty,Hdetectz);

%On calcule l'hamiltonian de transition dans la base des vecteurs propres
%de Hamiltot et on enleve la trace de l'hamiltonian qui ne participe pas
%aux transitions
Hdipmagnew=Vtot'*Hdipmag*Vtot-diag(diag(Vtot'*Hdipmag*Vtot));
Hdipmagnewdetect=Vtot'*Hdipmagdetect*Vtot-diag(diag(Vtot'*Hdipmagdetect*Vtot));

```



```

[Etr,Itr,E1,V1]=trans(Hamiltot,Hdipmag,H);
Energie_des_niveaux =num2str(E1,8)
Energie_des_transitions_ =num2str(Etr',8)
Intensite= num2str(Itr'/max(Itr'),8)
%=====

%Opérateur matrice densité de départ (equilibre thermique)dans la base de
%vecteur propre de Hamiltot
%=====
T=4;%en °K
kt=(1.3806505e-23)*(5.0341172e24)*1e-2*29979.2*T;%enMHz
Dens = expm(-diag(eig(Hamiltot))/kt)/trace(expm(-diag(eig(Hamiltot))/kt));
%=====

%ESEEM trois pulse
%=====
%Longueur du pulse microseconde
dupu = 0.016;%
%Intensité du pulse
usd=1./(4*dupu);

%Largeur de l'élargissement inhomogène
FWHM =20;% en MHz
OFFSET=0;
offset =1.2*FWHM*linspace(-1,1,200);
weights = gaussian(offset,0,FWHM);
sw=sum(weights);
weights=weights/sw;%normalisation du poids des spins du paquet

%tau de la séquence
tau = 0.136;

%Valeur de l'increment qui donne la résolution du spectre en fréquence
dT3p = .128; % step time [µs]

%Temps mort
T0 =.300;%[µs]

%Nombre d'incrément de temps
nT= 1024;

s1 = zeros(nT,1);
stot = zeros(nT,1);
for k=1:length(offset)

    Ham = (offset(k)+OFFSET)*Sz1 + Hamiltourant;

    Pulse = expm(-i*(usd*Hdipmagnew/2+2*pi*dupu*Ham));

```

```

Pulsemoins = expm(-i*(-usd*Hdipmagnew/2+2*pi*dupu*Ham));
TauEvol = expm(-2*i*pi*tau*Ham);
StartT = expm(-2*i*pi*T0*Ham);

%Séquence +x +x +x
% Echo deux pulses
Prep1 = StartT*Pulse*TauEvol*Pulse;
PrepDens1 = Prep1*Dens*Prep1;
Post = TauEvol*Pulse;
Detect = Post*Hdipmagnewdetect/2*Post;
Re1= real( evolve(PrepDens1,Detect,Ham,nT,dT3p,[1]));

%Séquence -x +x +x
Prep2 = StartT*Pulse*TauEvol*Pulsemoins;
PrepDens2 = Prep2*Dens*Prep2;
Re2= real( evolve(PrepDens2,Detect,Ham,nT,dT3p,[1]));

%Séquence x -x +x
Prep3 = StartT*Pulsemoins*TauEvol*Pulse;
PrepDens3 = Prep3*Dens*Prep3;
Re3= real( evolve(PrepDens3,Detect,Ham,nT,dT3p,[1]));

%Séquence -x -x +x
Prep4 = StartT*Pulsemoins*TauEvol*Pulsemoins;
PrepDens4 = Prep4*Dens*Prep4;
Re4= real( evolve(PrepDens4,Detect,Ham,nT,dT3p,[1]));

%Le temps qui est incrémenté c'est le temps entre la phase de préparation
%de l'opérateur densité et la phase de détection.
s1 = s1 + weights(k)*Re1;
%Détection en 3p Eseem +++
stot = stot + weights(k)*(Re1-Re2-Re3+Re4);
end

%=====

subplot(2,1,1);
plot((0:nT-1)*dT3p,stot,'b');
title("Three-pulse ESEEM time-domain signal");
xlabel("T [μs]");

subplot(2,1,2);
nn = 5*nT;
%fonction d'apodisation de type Kaiser
alpha = 6;
HammingWin=apowin('ham',length(stot)).';
KaiserWin = apowin('kai',length(stot),alpha).';
spectot = abs(fftshift(fft((stot-mean(stot)).*HammingWin.',nn)));
% spectot = abs(fftshift(fft((stot-mean(stot)).*KaiserWin.',nn)));
axex=fdaxis(dT3p,nn);

```

```
plot(fdaxis(dT3p,nn),spectot);
title('Three-pulse ESEEM magnitude spectrum avec cyclage');
% xlim([0 1]*10);
xlabel('freq [MHz]');
```

\* **densité\_eseem**: Pour illustrer les effets sur l'opérateur densité de la succession des pulses en ESEEM trois pulses, on a programmé une fonction très simple qui sort les matrices densité après chaque pulse de champ. On voit ainsi l'effet sur les cohérences de chaque type de pulse.

```
% three-pulse ESEEM
%=====
% Here we show how one can simulate a 3-pulse ESEEM
% spectrum.

clear all, close all

n = 1024; % signal length
dT = .008; % step time [μs]
T0 = .300; % start T [μs]
tau = 1; % tau [μs]
FWHM = 20; % line width [MHz]

% spin Hamiltonian parameters.
A = 6;
B = 2;

% spin operators
Sys = [1/2 1/2];
I=sop(Sys,'ee');
Sx = sop(Sys,'xe'); Sy = sop(Sys,'ye'); Sz = sop(Sys,'ze');
Ix = sop(Sys,'ex'); Iy = sop(Sys,'ey'); Iz = sop(Sys,'ez');

%Hamiltonian Zeeman électronique
%=====
factg1=[2.0023 0 0;0 2.0023 0;0 0 2.0023];
theta= 0;
phi = 0;
n=[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180)];
%calcul de g apparent
g1 = sqrt(n*factg1*factg1*n);
%Calcul du champ de résonance pour le spin électronique, la fréquence est
%rentrée en MHz
freq= 9631.326;
B0=0.714484*freq/g1*1e-4;
%Coordonnées de B
B=B0*[sin(theta*pi/180)*cos(phi*pi/180);sin(theta*pi/180)*sin(phi*pi/180);cos(theta*pi/180]
```

```

)];

% magnéton de Bohr en MHz
beta=9.2741e-24/1.986e-23*29979.2;

% Hamiltonian Zeeman électronique dans le référentiel du facteur g de l'Er1
% dans le site 1
Hzee1=beta*hzeeman(B, factg1, Sx, Sy, Sz, I);

% On diagonalise cet Hamiltonien pour obtenir la matrice de transformation
% Rg et la matrice diagonale de la forme ws*Sz
[Rg1, Hzed1]=eig(Hzee1);
we = Hzed1(4,4)*2;
%=====

% Hamiltonian zeeman nucléaire en MHz pour l'Y ou le Si
%=====
gn=-0.2748361; % pour Y
% gn=2; % pour le Si

gn=gn*[1 0 0; 0 1 0; 0 0 1];

% Magneton nucléaire en MHz
betan =5.0508e-027/1.986e-23*29979.2;

% On calcule l'Hamiltonien zeeman nucléaire -gn
Hzen=betan*hzeeman(B, -gn, Ix, Iy, Iz, I);
[Vn, En]=eig(Hzen);
wn=max(diag(En))-min(diag(En));
%=====

% Hamiltonian d'interaction
%=====
A = 3;
B = 2;
Hint=A*Sz*Iz + B*Sz*Ix;
% Hamiltonian total du système de spin
%=====
Hamiltot=Hzee1+Hint+Hzen;
% on diagonalise l'hamiltonian totale
[Vtot, Hamilddiag] = eig(Hamiltot)
E=diag(Hamilddiag);
E=E-E(1);

% fréquence du champ
wchamp=we;
Hamilchamp=Hzee1+Hint+Hzen-wchamp*Sz
[V, Hamilddiagchamp] = eig(Hamilchamp)
Echamp=diag(Hamilddiagchamp)
Echamp=Echamp-Echamp(1)
%=====

```

```

%Hamiltonian total dans le referentiel tournant à la fréquence 9500 MHz
%=====
Hamiltournant=Hamildiag+we*Sz
%=====

%Opérateur matrice densité de départ (equilibre thermique)dans la base de
%vecteur propre de Hamiltot
%=====
=
T=1;%en °K
kt=(1.3806505e-23)*(5.0341172e24)*1e-2*29979.2*T;%enMHz
Dens = expm(-diag(eig(Hamiltot))/kt)/trace(expm(-diag(eig(Hamiltot))/kt))
% Dens0=I-we/kt*Sz
% Dens=-Sz
%=====
=
% Propagation operators
%On applique le pulse pi/2 dans la base de vecteur propre de Hamiltot
Sxp=Vtot'*Sx*Vtot;
Pulse = expm(-i*pi/2*Sxp);
% Opérateur densité juste apres le pulse pi/2 dans la base de vecteur
% propre de Hamiltot
Dens1=Pulse*Dens*Pulse'

% % Opérateur densité juste apres une période d'évolution libre
TauEvol = expm(-2i*pi*tau*Hamildiag);
TauEvolbis=expm(-2i*pi*tau*Hamiltournant);

Dens2=TauEvol*Dens1*TauEvol'
Dens13partiel=[0 0 0 Dens1(1,4);0 0 0 0;0 0 0 0;Dens1(4,1) 0 0 0]
Dens13partielbis=TauEvol*Dens13partiel*TauEvol'

% % Opérateur densité après le pulse pi
Pulsepi = expm(-i*pi*Sxp);
Dens3=Pulsepi*Dens2*Pulsepi'
Denspartiel = Pulsepi*Dens13partielbis*Pulsepi'

```

La maîtrise de l'information représente un avantage concurrentiel de nos jours. Malgré une intensification des moyens développés pour protéger les flux de données, il n'est actuellement pas possible d'échanger à distance et de façon complètement sûre, une information entre deux interlocuteurs. Néanmoins, des travaux menés par Bennett et Brassard ont montré qu'il est possible d'atteindre un niveau de sécurité maximum en utilisant un protocole quantique de transmission de l'information. Ce protocole se base sur l'utilisation de réseaux télécom utilisant des répéteurs quantiques à la place des répéteurs classiques.

La voie étudiée dans cette thèse, réalisée en partie dans le cadre du projet européen QuRep, a pour but l'amélioration des connaissances sur les monocristaux dopés aux ions de terre rare qui sont des candidats de choix pour la mise au point de répéteurs quantiques.

Deux grands axes ont émergés : dans un premier temps nous avons essayé de comprendre quels sont les facteurs de succès et limitatifs dans l'utilisation du cristal de Nd : YSO en tant qu'hôte pour les mémoires quantiques avec pour objectif le transfert de la cohérence électronique vers des niveaux hyperfins. Dans un second temps, nous avons étudié un cristal présentant une structure hyperfine directement accessible en optique, Er : YLF afin de vérifier sa potentielle utilisation pour les mémoires quantiques.

Ces travaux ont permis, entre autre, de réaliser un transfert de cohérence d'un niveau Zeeman électronique vers un niveau hyperfin avec un temps de stockage de plus de 300  $\mu$ s, ce qui permet d'envisager une mémoire quantique dans Nd : YSO permettant de réémettre un photon à la demande.

The control of information is a competitive advantage today. Despite an intensification of the means developed to protect the data stream, it is currently not possible to exchange remotely and in a completely safe way information between two parties. However, the work of Bennett and Brassard has shown that it is possible to achieve a maximum level of security using a protocol for transmitting quantum information. This protocol is based on the use of telecom networks using quantum repeaters in place of conventional repeaters.

The route studied in this thesis, carried out partly in the framework of the European Project QuRep, aims to improve knowledge on single crystals doped with rare earth ions that are good candidates for the development of quantum repeaters.

Two main areas emerged: on the one hand, we tried to understand the success and limiting factors regarding the use of Nd : YSO single crystal as host for quantum memories. The objective was also to transfer the coherence from an electronic Zeeman level to the hyperfine levels. In a second step, we studied a crystal with a hyperfine structure directly accessible in optics, Er : YLF to assess its potential use for quantum memories.

Among other things, we achieved the transfer of coherence from a Zeeman level to an hyperfine level with a storage time of over 300 microseconds, which allows to consider the development an on demand readout quantum memory in Nd : YSO.