



HAL
open science

Synthèse et spectroscopie cohérente de nanoparticules dopées terres rares pour les technologies optiques quantiques

Alexandre Fossati

► **To cite this version:**

Alexandre Fossati. Synthèse et spectroscopie cohérente de nanoparticules dopées terres rares pour les technologies optiques quantiques. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLECO08 . tel-03203143

HAL Id: tel-03203143

<https://pastel.hal.science/tel-03203143>

Submitted on 20 Apr 2021

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Chimie ParisTech

**Synthèse et spectroscopie cohérente de nanoparticules
dopées terres rares pour les technologies optiques
quantiques**

Soutenue par

Alexandre FOSSATI

Le 20 septembre 2019

École doctorale n°397

**Physique et chimie des
matériaux**

Spécialité

Chimie des matériaux



ParisTech



Composition du jury :

Luisa BAUSÁ Departamento Física de Materiales Universidad Autónoma de Madrid	<i>Présidente du jury</i>
Agnès MAÎTRE Institut des NanoSciences de Paris Sorbonne Université	<i>Rapportrice</i>
Géraldine DANTELLE Institut Néel CNRS Grenoble INP, Université Grenoble Alpes	<i>Rapportrice</i>
Kamel BENCHEIKH Centre de nanosciences et nanotechnologies Université Paris Saclay	<i>Examineur</i>
David HUNGER Physikalisches Institut Karlsruher Institut für Technologie	<i>Examineur</i>
Philippe GOLDNER Institut de Recherche de Chimie Paris Chimie ParisTech, Université PSL	<i>Directeur de thèse</i>

Table des matières

Introduction générale	5
Technologies optiques quantiques	5
Spectroscopie haute résolution des ions de terres rares	8
Motivations et objectifs	14
1 Synthèse de nanoparticules et stratégies de réduction en taille	21
1.1 Contexte	22
1.1.1 Micro-cavités optiques	22
1.1.2 Objectifs	24
1.2 Synthèse de nanoparticules en milieu aqueux	25
1.2.1 Variétés et intérêts des méthodes de synthèse de nanoparticules	25
1.2.2 Précipitation homogène	27
1.2.3 Assistance par assemblage de surfactants	31
1.2.4 Recuit haute température en plusieurs étapes	36
1.3 Réduction contrôlée en taille par gravure chimique	39
1.3.1 Principe	39
1.3.2 Caractérisation structurale des particules gravées	40
1.3.3 Vers une élucidation du mécanisme de gravure	44
1.3.4 Propriétés optiques des particules	49
1.3.5 Conclusion	51
1.4 Conclusion du chapitre et points clés	52
2 Évolution et optimisation des nanoparticules par traitement plasma	57
2.1 Contexte	58
2.1.1 Position du problème	58
2.1.2 Motivations de l'étude	59
2.2 Effets expérimentaux du traitement	60
2.2.1 Procédure	60
2.2.2 Cohérence quantique optique	62
2.2.3 Morphologie des échantillons	63
2.2.4 Largeur inhomogène	66
2.2.5 Atmosphère de traitement	67
2.2.6 Influence du temps de traitement	68
2.3 Spectroscopie et résonance paramagnétique électronique	70
2.3.1 Luminescence et spectroscopie infrarouge	71
2.3.2 Étude par résonance paramagnétique électronique	76

2.3.3	Discussion sur les effets structuraux du traitement	81
2.4	Conclusion du chapitre et points-clé	82
3	Spectroscopie optique cohérente des nanoparticules	87
3.1	Préliminaires	88
3.1.1	Objectifs	88
3.1.2	Influence des charges	89
3.1.3	Échantillons étudiés	90
3.2	Caractérisations de base	91
3.2.1	Diffusion spectrale instantanée	92
3.2.2	Spectre d'excitation d'écho de photons	94
3.2.3	Influence du champ magnétique	97
3.2.4	Conclusion	102
3.3	Diffusion spectrale	103
3.3.1	Écho stimulé de photons et méthodes expérimentales	103
3.3.2	Mécanismes usuels	105
3.3.3	Résultats	106
3.4	Dépendance en température	108
3.4.1	Modèles classiques	109
3.4.2	Mesure par écho de photons	112
3.4.3	Mesure par creusement de trou spectral	115
3.5	Conclusion du chapitre et points-clé	121
4	Cohérence de spin nucléaire dans les nanoparticules	125
4.1	Préliminaires	126
4.1.1	Spins en information quantique	126
4.1.2	Écho Raman à deux couleurs	130
4.1.3	Montage expérimental	132
4.2	Caractérisation optique de la transition	134
4.2.1	Pompage optique par creusement de trou spectral	134
4.2.2	Largeur inhomogène de spin	137
4.2.3	Temps de cohérence de spin nucléaire	138
4.2.4	Spin et champ magnétique	139
4.3	Découplage dynamique	143
4.3.1	Principes et intérêts	143
4.3.2	Accroissement du temps de cohérence de spin	146
4.3.3	Retour sur l'influence du champ magnétique	149
4.3.4	Corrélation de phase des impulsions	152
4.4	Conclusion et points-clés du chapitre	156
5	Mémoire à modulation Stark d'écho de photons	159
5.1	Préliminaires	160
5.1.1	L'effet Stark dans les terres rares	160
5.1.2	Mémoires quantiques pour la lumière	163
5.1.3	Théorie de la séquence de mémoire utilisée	169
5.2	Coefficient Stark et effets du champ électrique	173

5.2.1	Céramique	173
5.2.2	Nanoparticules	178
5.2.3	Conclusion	183
5.3	Démonstration d'une mémoire optique cohérente	184
5.3.1	Mise en place de l'expérience	184
5.3.2	Preuve de concept	185
5.3.3	Multiplexage en fréquence	189
5.3.4	Fidélité de l'état quantique	194
5.4	Conclusion du chapitre	201
Conclusion générale		205
A Méthodes expérimentales de spectroscopie haute résolution		209
A.1	Montage laser et séquences optiques	209
A.2	Largeurs spectrales et détection hétérodyne	210
A.3	Séquences électriques	211
Bibliographie		215

Remerciements

Ce travail de thèse a été mené d'octobre 2016 à septembre 2019 à l'institut de recherche de chimie Paris. Je remercie Michel Mortier, son directeur, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et Gérard Aka, directeur de l'équipe Matériaux pour la Photonique et l'Opto-Electronique (MPOE) pour m'avoir accueilli dans son équipe. Merci à Agnès Maître et Géraldine Dantelle, les deux rapportrices de ma thèse. Malgré sa densité, vous avez accepté de le relire, et je vous en suis reconnaissant. Merci aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie aussi les institutions sans lesquelles tout ce travail n'aurait pas été possible, en commençant par le CNRS, mon employeur, et le projet Horizon 2020 NanOQTech, piloté par notre équipe, qui nous a permis de réaliser une recherche passionnante et à la pointe de la technologie. Remerciements légers aux institutions doctorales telles que l'ED397 de Sorbonne Université ou le service thèse de PSL puis de Chimie Paris, qui jouent régulièrement avec les nerfs des doctorants, mais qui sont généralement là pour nous sortir du pétrin. Une mention particulière à PSL et l'organisation du concours MT180 auquel j'ai participé, et qui m'a permis de faire des belles rencontres, ainsi que de progresser en vulgarisation scientifique. Un énorme merci à Matinou Moussa, gestionnaire en or de l'équipe MPOE, dont l'efficacité et la bonne humeur sont précieuses dans ce milieu.

Bien évidemment, une part conséquente de ces remerciements vont à Philippe Goldner, mon directeur de thèse. Dès mon premier entretien pour un stage dans ton équipe en mars 2015, j'ai senti que tu étais quelqu'un de soucieux, disponible, et loin de l'image répandue en recherche de tous ces directeurs de thèse souvent absents, peu présents pour leurs doctorants... Toi, c'était tout l'inverse : tu nous as toujours dit de venir te voir si quelque chose n'allait pas, tant sur la science que sur l'humain, et je pense que ma thèse s'est déroulée dans les meilleures conditions possibles grâce à ta formidable gestion de l'équipe, ton suivi régulier de mes résultats, et ta disponibilité pour discuter ne serait-ce qu'un petit point théorique. Tu m'as fait confiance, m'as soutenu et m'as fait grandir professionnellement, et j'ai été très honoré d'être ton étudiant pendant ces 3 ans et demi.

Je continue la (longue) série des remerciements avec Jenny Karlsson. I am writing few words in english, in case you find my thesis somewhere someday. We started together in the lab, and even if I already thanked you a lot for my master thesis, I owe a lot more now and I want to thank you once again for all the work we did, especially in the beginning of my PhD, when we did the nuclear spin experiments. It was a rough start for me, but you made it easier and I really liked working with you. I hope our path will cross again someday!

Parmi mes collègues, j'adresse un remerciement tout particulier à Diana. Tu as pris

ton poste de chargée de recherche CNRS au moment où je commençais ma thèse. Même si tes connaissances théoriques et pratiques dépassent les miennes, tu as toujours pris le temps de m'expliquer (parfois plusieurs fois) certains aspects des expériences que nous avons découvert ensemble et que j'ai utilisées par la suite. Tu as donné beaucoup de ton temps pour que ces expériences soient un succès : soit en me relayant lors de la prise de données, soit en me donnant un coup de pouce dans leur analyse et même parfois en me dépannant lors de la préparation. Tu es une encadrante formidable avec qui j'ai pris énormément de plaisir à travailler et je loue ta rigueur scientifique et ton implication.

Un grand merci à Alban, mon "réfèrent chimie" dans l'équipe. Je suis admiratif de tes connaissances générales en chimie, tout domaine confondu, et j'envie ta créativité dès qu'il s'agit d'imaginer de nouvelles expériences pour tester telle ou telle propriété de nos matériaux. Tu m'as beaucoup appris, toujours donné des conseils utiles, et tu m'as aussi donné l'envie, malgré une thèse plus centrée sur la physique, de faire un travail rigoureux en chimie. Je te souhaite tout le meilleur pour ta carrière, et n'oublie pas l'HDR ! Merci aussi à Shuping, avec qui j'ai énormément travaillé. Again, I switch to english so that I can fully thank you for all our discussions and our journey to the synthesis of great nanoparticles. Merci aussi à Alex, notamment pour tous tes allers-retours au LSPM pour traiter mes particules... ton expertise scientifique m'a toujours impressionné et j'ai été très content d'être dans la même équipe que toi. Et merci à Sacha, qui doit bien en baver outre atlantique. T'as été un chouette co-thésard, et tu m'as aussi beaucoup guidé au début de ma thèse.

Parmi les autres membres de la plus grande équipe MPOE, merci à Nadia et Laurent pour leur aide en RPE, Marie-Hélène pour m'avoir aidé à gérer quelques cafouillages en salle de chimie, Pascal pour la DRX, Odile pour le Raman, Patrick G. pour sa bonne humeur et les histoires racontées à midi, Daniel, Bruno, Yann, Patrick A. et bien évidemment Jean-François, un MacGyver qui nous a sorti de nombreux pétrins et qui nous a fait économiser beaucoup d'argent grâce à ses talents de bricolage, mais qui fait aussi vivre le labo en organisant les repas de Noël, et autres petites activités. Pensée pour mes collègues enseignants à l'ENS, Anne, Nicolas, Anne-Sophie, et les autres qui m'ont permis d'avoir une expérience enrichissante d'enseignement.

Je n'oublie pas tous les doctorants et amis qui m'ont accompagné pendant ces 3 ans de thèse. En commençant par les membres de l'ATCP : Thomas, *our beloved president*, Caroline, vice-présidente très persuasive pour faire venir les doctorants en afterwork, Victor, trésorier chill, ainsi que Pierre et Yujiao qui nous ont accompagné au début du mandat. ATCP : who's next ?

Deux personnes méritent amplement des remerciements fournis. Marion, Pierre, vous m'avez accompagné au quotidien dans mes galères, mes réussites, et surtout ma vie en dehors de la thèse. Nos déjeuners, nos afterworks, nos soirées (en K-Fêt à l'ENS, #oups), nos pauses (trop longues ?) en mangeant des cocottes, des répétitions de danse à l'arrache, bref, une fine équipe toujours prête à s'attendre, s'entraider et se soutenir, et grâce à qui j'ai pu décompresser, relativiser quand ça n'allait pas et surtout, profiter un maximum de cette thèse. En un mot : oh waow. Et oui, ça en fait deux, car j'adore l'humour. Tuxus, même si tu ne travaillais pas dans le même labo, on peut dire que tu m'as accompagné et soutenu virtuellement pendant l'intégralité de ma thèse, et jamais je ne te remercierai assez d'avoir fait la chasse aux fautes d'orthographe dans mon manuscrit au moment de

sa relecture.

Éloïse, Nao, vous n'y échappez pas non plus : on ne se sera côtoyé qu'une petite année dans le minuscule aquarium des thésards, mais je peux vous garantir que vous avez illuminé maintes et maintes fois mes journées par votre présence, et que wesh vous avez vachement adouci ma 3e année de thèse à coup de make-up ou de mauvaises blagues (ne t'inquiètes pas Nao, on finit toujours pas progresser). Un grand merci à vous deux ! Big up à notre italien charmeur, Mauro, que j'ai côtoyé pendant une petite année également. Ta bonne humeur et ton enthousiasme ont vraiment été très agréable (en plus de ta façon plus ou moins subtile de me resservir du vin pendant les divers pots de départ et dîner NanOQTech...).

Un petit remerciement tout mignon à Sophie, qui a eu la tâche pénible de gérer avec moi la salle de chimie, et toute la sécurité qui va avec... On est encore loin d'un résultat optimal, mais j'ai énormément apprécié ta rigueur et tes précautions vis-à-vis des risques chimiques bien présents, contrairement à ce que d'autres pouvaient dire. Un autre petit remerciements aux anciens et nouveaux thésards du labo et d'autres équipes ainsi qu'à quelques stagiaires et post-doctorants avec qui j'ai partagé ces années : Christelle et ses composés transgenres, Ersan et son regard n°5, Julia et sa théière laser, Gauthier et ses lombagos (#TeamMassages), Adèle et Léa les-meufs-trop-fraîches, Simon et ses discours, Zhonghan, Nathalie et bien évidemment Ségolène, ma co-stagiaire en 2016. RIP ta voix en réunion de groupe post-hellfest. Une pensée aux bécasses, qui se reconnaîtront, et qui m'ont fait beaucoup rire pendant la préparation de ma soutenance.

Merci à ma famille, notamment à ma maman adorée qui a géré d'une main de maître mon pot de thèse, mais aussi à mon père et ma belle-mère pour leur soutien, et à mes grands-parents pour avoir eu le courage de faire le déplacement jusqu'à paris pour me voir soutenir et à Thomas mon petit frère pour avoir pris le temps de venir.

Et pour finir, j'aimerais tout simplement remercier Julien, mon compagnon, qui m'a particulièrement soutenu dans la dernière ligne de rédaction, qui a accepté de veiller tard le soir pour m'accompagner dans mes corrections, mes figures, mes paragraphes... Si le manuscrit a pu être rendu à temps, c'est grâce à ta patience, ta dévotion et ton soutien. Et puis tu sais déjà tout ça.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Sommaire

Technologies optiques quantiques	5
Spectroscopie haute résolution des ions de terres rares	8
Motivations et objectifs	14

Technologies optiques quantiques

Qubits et superposition d'états quantiques

Qui n'a jamais entendu parler du chat de Schrödinger, ce paradoxe étonnant souvent cité pour résumer en une expérience de pensée l'approche contre-intuitive de la physique quantique ? Dans cette expérience, le chat est placé dans une boîte dans laquelle se trouve une réserve de gaz empoisonné, dont l'ouverture est conditionnée par la désintégration radioactive d'un atome, qui est un processus aléatoire et peut donc tuer le chat à tout moment. Ainsi, tant qu'une observation de la boîte n'est pas faite, il est impossible de savoir dans quel état se trouve le chat. On dit qu'il est alors *à la fois* mort et vivant.

Cette expérience de pensée permet une approche simple du concept d'état de superposition en physique quantique, selon lequel à l'échelle où les phénomènes quantiques dominent, un état peut être composé de deux états dont les réalités transposées à l'échelle macroscopique sont contradictoires. Ce concept est à la base de l'information quantique.

En information dite « classique », nos données sont traduites suivant une série de 0 ou de 1, qui sont les briques constitutives de l'information. On les appelle des bits. Ils peuvent alors être groupés, puis stockés et manipulés par des circuits électroniques (transistors) qui réalisent des opérations logiques. Par exemple, une opération ET va renvoyer 1 si les deux bits comparés sont tous égaux à 1, et 0 dans les autres cas. En information quantique, ce paradigme est conservé à la différence qu'on ne manipule plus des bits classiques, mais des états de superposition appelés des qubits (q-bits). Ces qubits existent grâce aux phénomènes d'intrication quantique et de superposition quantique. En clair, ils peuvent être *à la fois* dans l'état 0 et 1 plutôt que d'être *soit* dans l'état 0 *soit* dans l'état 1. En toute rigueur, un qubit est un état quantique décrit par $\psi = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle$ tel que $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ et où $|0\rangle$ et $|1\rangle$ sont deux états quantiques d'une base d'un espace de Hilbert. Les quantités $|\alpha|^2$ et $|\beta|^2$ représentent alors les probabilités de mesurer le qubit respectivement dans l'état $|0\rangle$ ou $|1\rangle$. Les nombres α et β peuvent être complexes ; aussi une façon de représenter un qubit est d'utiliser la sphère de Bloch, qui rend compte de l'infinité des états de superposition accessibles par un qubit, en le paramétrant à l'aide de

deux angles φ et θ (cf. figure 1). Tout comme en informatique classique, on dispose aussi d'opérations logiques qu'on appelle portes quantiques, qui permettent de manipuler ces qubits et correspondent à des rotations dans la sphère de Bloch.

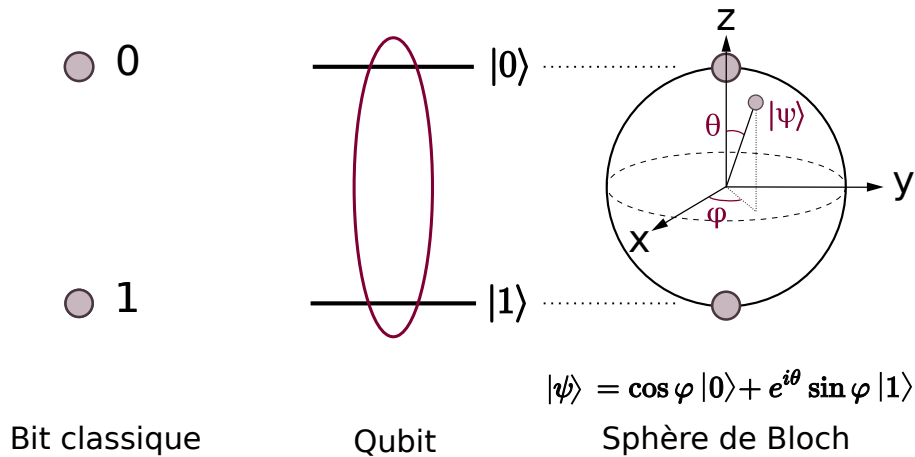


Fig. 1 Un qubit autorise la superposition d'états, ce qui permet des traitements de l'information normalement impossibles pour un système classique.

Intérêts du traitement quantique de l'information

L'utilisation d'états superposés ouvre la voie à des algorithmes quantiques qui se révèlent être bien plus performants pour accomplir certaines tâches. L'algorithme quantique de GROVER [1] illustre ce gain en performance lorsqu'il s'agit de rechercher un élément dans une base de données. En informatique classique, pour chercher un élément, on va comparer sa valeur une à une avec l'ensemble des valeurs que contient la base de données. Pour une base de données de N éléments, il faut au maximum N itérations de recherche. L'algorithme de GROVER permet de faire la recherche en superposant plusieurs entrées de la base de données. Ainsi, on compare en une opération un grand nombre d'états et le nombre d'itérations total pour parvenir au résultat est sensiblement diminué. Cet algorithme est d'autant plus efficace que le nombre d'entrées dans la base de données à comparer est grand ; pour un ordinateur classique, le nombre d'opérations augmente linéairement avec le nombre d'entrées N ; avec l'ordinateur quantique, ce nombre croît beaucoup plus lentement en $O(\sqrt{N})$. À titre d'exemple, un algorithme classique mettrait en moyenne 50 000 000 opérations élémentaires pour chercher une base de données de 100 000 000 entrées, alors que l'algorithme de GROVER n'en mettrait que 8000 environ [2]. À noter cependant que cet algorithme est probabiliste, contrairement aux algorithmes classiques qui sont déterministes : l'algorithme quantique ne donne pas la solution exacte, mais celle dont la probabilité d'être exacte est la plus grande. Il suffit généralement de le répéter quelques fois pour alors s'assurer de l'exactitude de la solution.

Une autre application fondamentale de l'informatique quantique est celle de la factorisation de nombres très grands, utilisée notamment en cryptographie. Par exemple, l'algorithme quantique de SHOR [3] permet théoriquement de décomposer un nombre entier en ses facteurs premiers. À l'heure actuelle, les supercalculateurs ne sont pas capables

de factoriser classiquement en un temps raisonnable des nombres comportant plus de 250 chiffres, là où théoriquement, l'algorithme de SHOR mis en place sur un ordinateur quantique à puissance équivalente est capable de factoriser des nombres comportant des millions de chiffres en quelques minutes [4]. Cette puissance peut, en pratique, rendre obsolète le cryptage RSA (utilisé pour les données sensibles sur internet, comme les données bancaires). Toutefois, les systèmes quantiques actuels ne disposent au maximum que d'une dizaine de qubits, et ne sont capables que de factoriser des nombres à deux chiffres [5].

Un avantage supplémentaire du traitement quantique de l'information est celui de permettre systématiquement la détection d'une interception de messages ou d'une tentative de décodage. Le processus BB84 [6] permet en utilisant les états de polarisation d'un photon de transmettre de l'information au moyen d'une clé de distribution quantique et de détecter la présence d'un espion avec une très grande probabilité.

Dans le domaine de la transmission d'informations, ce sont en effet principalement les photons qui sont utilisés pour transmettre les qubits. Ils peuvent connecter efficacement plusieurs systèmes entre eux et permettent alors de former un réseau quantique [7]. L'avantage des photons est leur possibilité d'interagir faiblement avec leur environnement, préservant ainsi les états quantiques et l'information quantique sur de longues distances. Le qubit est encodé dans la polarisation du photon, en imaginant les deux états comme la polarisation verticale et horizontale. Si la lumière est un excellent moyen de propager l'information dans de tels réseaux, elle demande en revanche des interfaces de stockage de l'information non seulement pour pouvoir la réémettre et compenser les pertes de signal le long du canal de transmission à l'aide de répéteurs quantiques [8], mais aussi pour la traiter à l'aide de processeurs quantiques [9].

Interfaces lumière – matière à l'état solide

L'idée d'interfacer la lumière avec des systèmes constitués de matière provient du constat simple qu'un photon, puisqu'il interagit peu avec son environnement, est difficilement utilisable pour réaliser des opérations ou encore stocker l'information pendant un temps donné. Un photon contenant l'information quantique doit alors interagir avec un qubit qu'on qualifie de stationnaire (comme un atome, un puits quantique, un circuit supraconducteur...) qui est capable de retenir l'information quantique durant un certain temps. Ce temps est appelé **temps de cohérence**. Il définit le temps pendant lequel la relation de phase du qubit est conservée et il est limité par les interactions du qubit avec son environnement [10].

Les qubits à l'état solide sont prometteurs pour les interfaces avec la lumière, puisqu'en plus d'être faciles d'emploi, les matrices solides sont intégrables sur des circuits photoniques ou électroniques et pourraient très bien s'intégrer dans les réseaux de communication quantiques. Elles fournissent des systèmes stables dans l'espace et les qubits réalisés sont seulement limités par la décohérence de la transition énergétique dans laquelle ils sont encodés. Parmi les candidats prometteurs dans ce domaine, les cristaux dopés aux ions terres rares ont attiré un intérêt grandissant [11] en raison de la structure électronique des électrons $4f$ [12]. Ces cristaux sont capables d'interagir avec la lumière mais peuvent aussi offrir des niveaux de stockage avec des temps de cohérence généralement

longs grâce à leur structure de spin nucléaire. L'exemple le plus parlant de leur intérêt dans le domaine des technologies optiques quantiques est la démonstration d'un temps de cohérence de spin de 6 h dans un cristal massif de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [13]. Plus généralement, les ordres de grandeurs des temps de cohérence optiques mesurés dans les cristaux dopés terres rares varient à basse température de la microseconde à la milliseconde, selon l'ion terre rare utilisé mais aussi la matrice cristalline. Leurs propriétés optiques remarquables permettent la démonstration de protocoles de mémoire quantique variés dans différents cristaux comme $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [14, 15], $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ [16, 17, 18, 19], ou $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Pr}^{3+}$ [20]. Une revue à ce sujet peut être trouvée en référence [21]. Un protocole de téléportation quantique a été montré par ailleurs dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Nd}^{3+}$ [22], qui peut également conserver des états quantiques intriqués [23], et permettre le stockage de photons dans le domaine des micro-ondes par interactions avec des spins nucléaires [24]. Les cristaux dopés terres rares de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ et $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ peuvent également être employés pour mettre en place des portes quantiques [25, 26].

L'étude de ces matériaux en traitement de l'information quantique requiert des techniques parfois sophistiquées de spectroscopie à haute résolution, qui sont nécessaires pour pouvoir exciter les transitions fines des ions de terres rares dans les cristaux. En particulier, il faut pouvoir disposer de techniques de manipulation cohérente des qubits réalisés dans ces matériaux. Quelques éléments de spectroscopie haute résolution des ions de terres rares sont exposés dans la suite de cette introduction.

Spectroscopie haute résolution des ions de terres rares

Structure énergétique

Les terres rares forment un groupe de métaux de la classification périodique des éléments qui comprend le scandium Sc, l'yttrium Y ainsi que l'ensemble des lanthanides. À l'exception du cérium et du gadolinium, les lanthanides ont une structure électronique de type $[\text{Xe}]6s^24f^n$ avec n le nombre d'électrons de la terre rare dans la couche f . La plupart des terres rares forment des ions trivalents stables en vidant la couche $6s$ puis la $4f$.

Les propriétés de luminescence des ions terres rares proviennent de transitions intra-couche $4f - 5d \leftrightarrow 4f$, qui sont faiblement probables. En effet, la règle de Laporte interdit les transitions entre couches de même parité électronique, mais celle-ci est relaxée par le mélange partiel des couches $4f$ avec les couches $5d$. Ces transitions sont étroites (comparées aux transitions $d - d$ des métaux de transition par exemple) et couvrent le spectre électromagnétique du visible jusqu'à l'infrarouge. Elles dépendent faiblement de l'environnement en raison d'un écrantage des couches $4f$ par les couches pleines plus superficielles $5s^2$ et $5p^6$. Ainsi, les énergies de transitions des ions dépendent généralement peu de la matrice dans laquelle ils sont insérés.

La description des niveaux d'énergies $4f$ des ions de terres rares peut se faire grâce au Hamiltonien suivant [12] :

$$\mathcal{H} = \underbrace{[H_0 + H_C + H_{\text{SO}} + H_{\text{CC}}]}_{\mathcal{H}_1 = \text{termes de l'ion libre + champ cristallin}} + \underbrace{[H_{\text{HF}} + H_Z + H_Q + H_Z]}_{\mathcal{H}_2 = \text{interactions hyperfines et magnétiques}} \quad (1)$$

Les premiers termes groupés sous \mathcal{H}_1 sont les interactions dominantes de l'ion. En particulier, les termes H_0 , H_C et H_{SO} représentent les termes de l'ion libre qui définissent la structure énergétique de l'ion en-dehors de toute matrice. Le terme de champ cristallin H_{CC} peut être considéré comme une perturbation du terme de l'ion libre. Les interactions groupées dans \mathcal{H}_2 représentent les perturbations au champ cristallin qui sont dues aux interactions hyperfines et le reste des interactions magnétiques (Zeeman électronique, quadripolaire et Zeeman nucléaire). Les différentes levées de dégénérescence sont représentées sur la figure 2 et sont brièvement décrites par la suite.

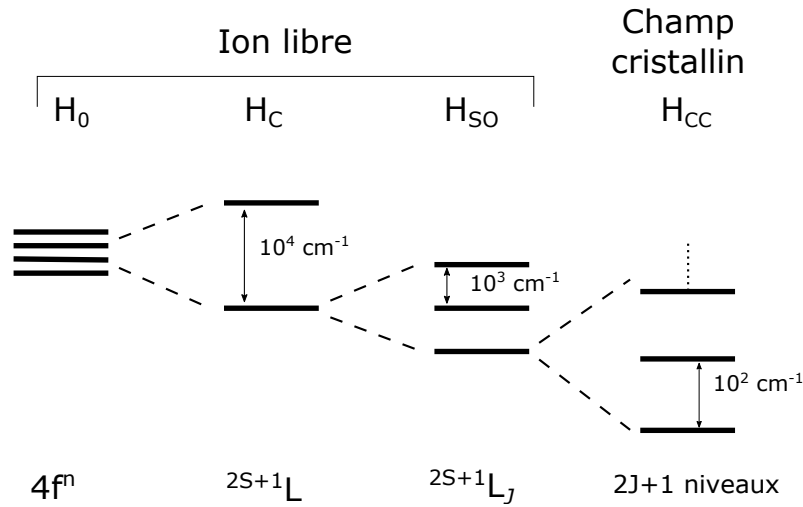


Fig. 2 Schéma des levées successives de dégénérescence des niveaux d'énergie des ions terres rares.

Dans les termes de l'ion libre, le Hamiltonien H_0 décrit la dynamique des électrons de valence dans un puits de potentiel créé par les noyaux et les électrons des couches de cœurs. Ce terme possède une symétrie purement radiale et va décaler de façon homogène l'ensemble des niveaux $4f$. Les interactions coulombiennes entre électrons $4f$ sont décrites par le Hamiltonien H_C et permettent une première levée de dégénérescence entre niveaux électroniques. Le couplage spin-orbite décrit les interactions entre moment angulaire orbital L des électrons et leur moment magnétique de spin S . Pour les éléments terres rares, ce couplage est du même ordre de grandeur que l'interaction coulombienne. On est dans le cas d'un couplage dit intermédiaire et la description des niveaux d'énergie peut se faire à partir du formalisme de RUSSELS–SAUNDERS, bien que les nombres quantiques associés ne décrivent pas correctement la situation. Dans ce formalisme, le moment orbital l_i et le moment de spin s_i de chaque électron i sont sommés pour donner les moments résultants \vec{L} et \vec{S} . Le moment angulaire total est noté $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ et permet de décrire les niveaux d'énergie comme $^{2S+1}L_J$, qui sont dégénérés $2J + 1$ fois [27]. Cette notation sera reprise tout au long du chapitre. En particulier pour l'euprimum, l'interaction coulombienne et le couplage spin-orbite donnent le premier état fondamental noté 7F_0 . D'autres niveaux fondamentaux sont notés avec J allant de 0 à 6. L'état excité qui nous intéresse est quant à lui noté 5D_0 .

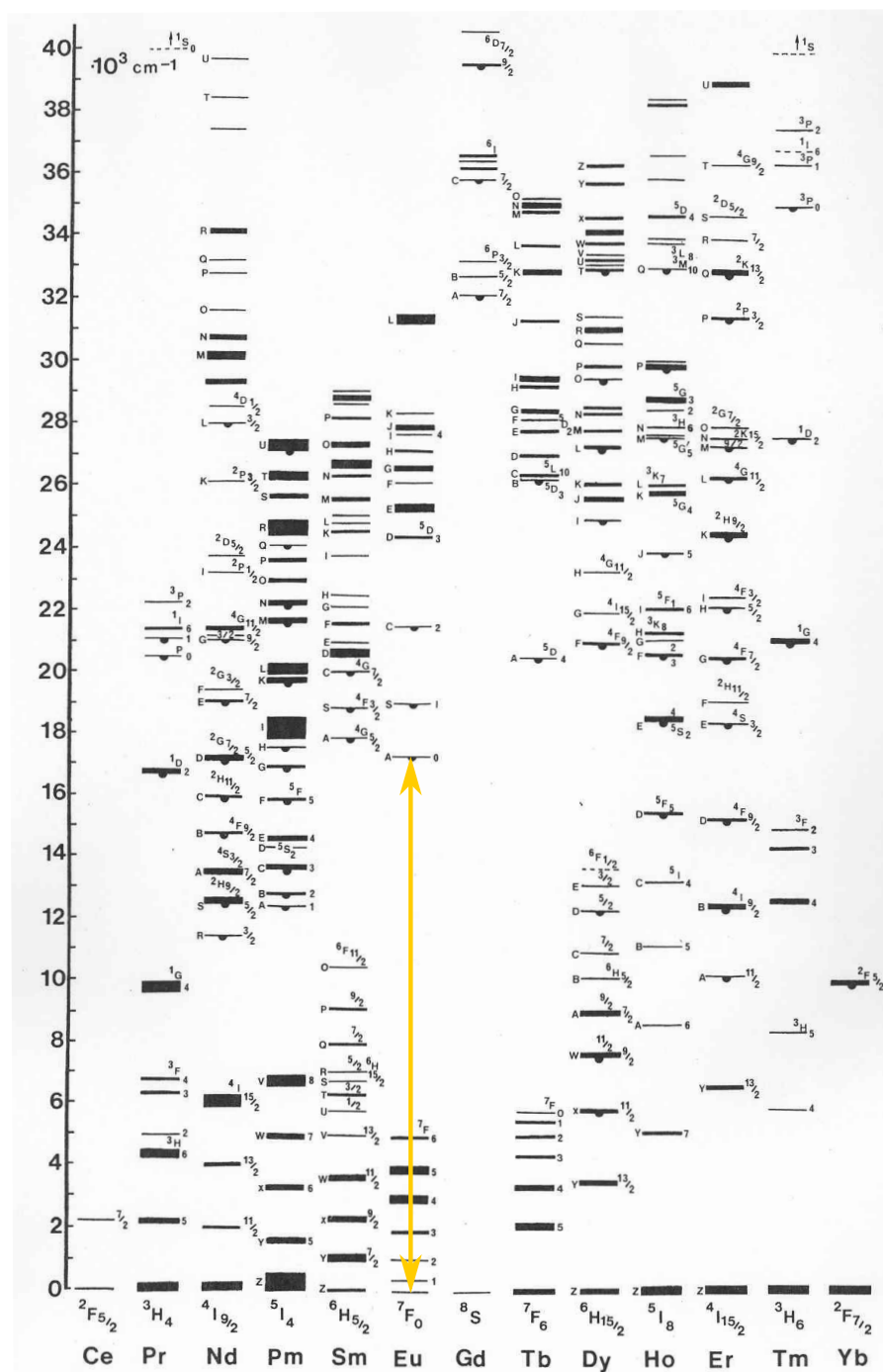


Fig. 3 Diagramme de DIEKE [28] des niveaux d'énergies des éléments terres rares trivalents dans LaCl_3 . La flèche jaune représente la transition électronique principale de l'euporium qui sera étudiée dans ce manuscrit.

Lorsqu'il est inséré dans une matrice, l'ion ressent une interaction de type champ cristallin, qui prend en compte les interactions électrostatiques entre la matrice et l'ion. Ce terme brise la symétrie sphérique de l'ion et lève partiellement ou totalement la dé-

générescence des niveaux selon la géométrie du champ cristallin du site dans lequel l'ion est inséré. Cependant, comme les électrons $4f$ sont écrantés par les couches électroniques superficielles, ils sont peu sensibles aux variations de l'environnement. L'interaction de champ cristallin est un ordre de grandeur inférieure à l'interaction spin-orbite, et peut être traitée comme une perturbation si bien que les raies spectrales des terres rares varient généralement peu d'un environnement à l'autre. Par exemple, la transition ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ du praséodyme se fait à 606 nm dans Y_2SiO_5 et à 619 nm dans Y_2O_3 . Le champ cristallin fait varier la structure au sein des multiplets dégénérés ${}^{2S+1}L_J$ mais leur énergie sera toujours régie par les interactions spin-orbite et de l'ion libre. Cette faible sensibilité au champ cristallin a permis d'établir un diagramme d'énergie typique commun à tous les cristaux dopés terres rares à partir d'une matrice de $LaCl_3$ [28]. Dans le cas particulier d'une transition $J = 0 \leftrightarrow J = 0$, les niveaux sont des singulets et la transition est insensible au champ cristallin. De ce fait, ces transitions ne dépendent quasiment pas de la matrice, comme la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'euporium, qui se fait à 580,02 nm dans Y_2SiO_5 et à 580,88 nm dans Y_2O_3 . Des levées de dégénérescences supplémentaires en passant aux interactions hyperfines et magnétiques seront étudiées dans les chapitres 4 et 5.

Largeurs spectrales

En spectroscopie d'ions de terres rares, il existe deux mécanismes d'élargissement de raies. On parle tout d'abord d'élargissement homogène lorsque les transitions de chaque ion subissent le même élargissement pour une perturbation **dynamique** donnée de l'environnement. La largeur homogène notée Γ_{hom} permet de quantifier les processus dynamiques qui perturbent la cohérence d'un ion ou d'ensemble. Plus ils sont importants, plus le temps de cohérence T_2 est court. Elle peut s'écrire :

$$\Gamma_{\text{hom}} = \frac{1}{\pi T_2} = \Gamma_{\text{pop}} + \Gamma_{\text{interactions}} \quad (2)$$

Dans cette équation, le terme $\Gamma_{\text{interactions}}$ englobe toutes les perturbations dynamiques qui contribuent à l'augmentation du déphasage des ions les uns par rapport aux autres. Γ_{pop} est la contribution de l'état excité *via* le temps de vie de population fini T_1 qui détermine la durée de vie d'un état excité et s'écrit $(2\pi T_1)^{-1}$. En l'absence de perturbations dynamiques, on obtient une limitation intrinsèque du temps de cohérence par le temps de vie de population $T_2 = 2 T_1$. Quelques études sur les ions de terres rares dans les cristaux massifs approchent cette limite [29, 30], mais généralement, $T_2 \ll T_1$. Dans les cristaux, les largeurs homogènes sont de l'ordre du Hz au MHz [13, 21, 31].

Le deuxième type d'élargissement est nommé élargissement inhomogène Γ_{inhom} et va prendre en compte les perturbations **statiques** de l'environnement local de l'ion. Typiquement, des contraintes liées à la substitution aléatoire d'un atome par une terre rare (différence de taille, différence de charge partielle) ou des défauts cristallins donnent lieu à une distribution d'environnements locaux autour des ions. Chaque ion va ressentir une variation locale de champ cristallin et sa transition va subir un décalage en fréquence plus ou moins important. En sommant sur toute la distribution, on obtient un élargissement inhomogène de la transition. La nature des défauts détermine généralement la forme de la largeur inhomogène. Pour des défauts ponctuels à faible concentration, les plus courants dans les oxydes cristallins, la largeur inhomogène adopte la forme d'une lorentzienne [32]. Lorsque les défauts sont des dislocations, la largeur inhomogène est gaussienne [33].

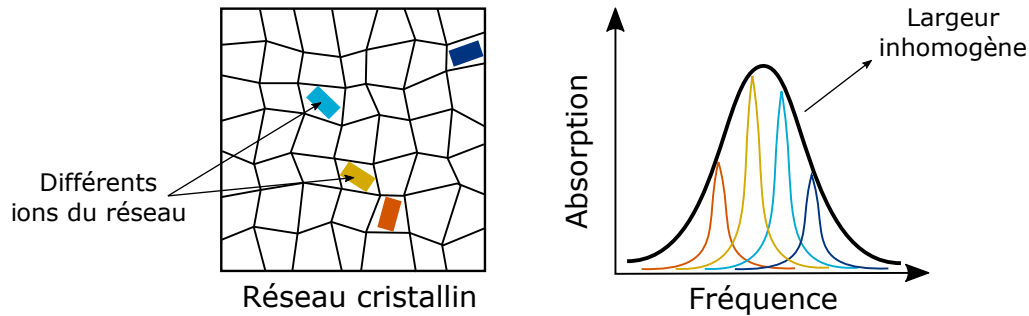


Fig. 4 Représentation schématique de l'élargissement inhomogène de la fréquence de transitions d'ions terres rares en tant que dopant dans une matrice cristalline. Les centres ont en moyenne la même structure, mais les écarts à la moyenne de la géométrie de l'environnement donnent lieu à un élargissement.

Les largeurs inhomogènes dans les matériaux dopés terres rares sont typiquement de l'ordre de 0,5 – 100 GHz [11], mais peuvent être de l'ordre de la dizaine de MHz [34, 35], qui sont les largeurs inhomogènes les plus fines jamais rapportées dans la littérature pour un ensemble optique dans un solide. Cependant, les largeurs homogènes s'élargissent rapidement avec la température, ce qui implique de travailler à température cryogénique pour bénéficier de largeurs fines. Un élargissement inhomogène important est aussi nécessaire pour des protocoles de stockage ou de traitement quantique, puisqu'il permet d'enregistrer l'information sur un nombre $\Gamma_{\text{inhom}}/\Gamma_{\text{hom}}$ de canaux spectraux. Il est ainsi parfois nécessaire pour certaines applications d'augmenter le désordre dans les matériaux, tout en veillant à conserver une largeur homogène la plus fine possible [36].

Matériau étudié

Dans tout le manuscrit, le matériau étudié est l'oxyde d'yttrium dopé à l'euprimum $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Les éléments terres rares forment généralement des sesquioxides Re_2O_3 et l'oxyde d'yttrium cristallise le plus souvent dans une phase cubique avec un groupe d'espace $Ia - 3$ à température ambiante et pression atmosphérique. Il existe d'autres phases cristallines pour Y_2O_3 comme la phase rhomboédrique ou la phase monoclinique. Ce matériau possède une constante diélectrique relative élevée de 14 à 18 qui en fait un bon isolant, avec une bande d'énergie interdite s'étalant sur 5,8 eV. Il est isotrope avec un indice de réfraction égal à 1,91 dans le visible. Son point de fusion haut à 2400 °C lui confère une bonne stabilité thermique et chimique mais rend difficile la synthèse d'un cristal à l'état massif par les méthodes classiques. Par ailleurs, l'énergie caractéristique des phonons dans ce cristal est 380 cm^{-1} avec une fréquence de coupure à 600 cm^{-1} , qui est une des fréquences les plus basses rencontrées dans les oxydes métalliques [37].

Dans l'oxyde d'yttrium, les ions euprimum remplacent les ions yttrium dans la matrice cristalline selon deux sites de symétries respectives C_2 et S_6 (ou C_{3i}). Dans une maille, il y a 32 sites pour l'yttrium avec 24 sites C_2 et 8 sites S_6 . Par ailleurs, pour ce dernier, d'après la théorie de JUDD-OFELT [40, 41], les transitions dipolaires électriques sont interdites à cause du centre d'inversion. Par conséquent, les ions dans les sites S_6 sont difficiles à détecter. À l'inverse, les ions dans les sites C_2 permettent les transitions dipolaires électriques et contribuent majoritairement aux propriétés de luminescence.

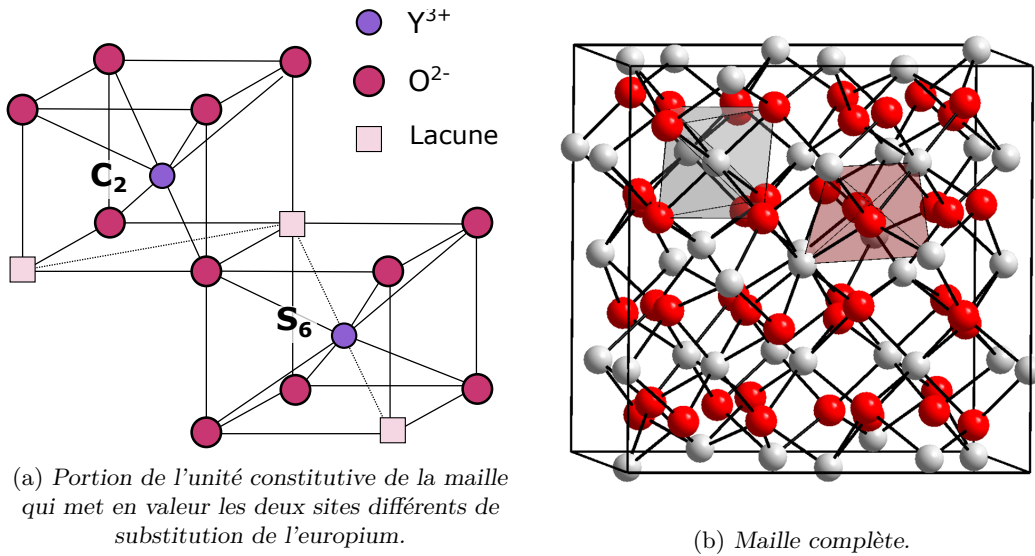


Fig. 5 Structure complète de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 [38] d'après les données de [39].

L'écho de photon à deux impulsions

L'écho de photons à deux impulsions est une technique développée suite aux travaux de HAHN en 1950 sur les échos de spins [42]. La première observation d'un tel phénomène a été reportée en 1964 [43] puis décrite théoriquement deux ans plus tard [44]. Contrairement au terme « écho de spin », le terme « écho de photon » est utilisé pour décrire l'émission de lumière observée après le rephasage cohérent des états quantiques d'une transition électronique. Toute la nomenclature liée à cette expérience découle des expériences d'échos de spins nucléaires ou électroniques.

L'expérience se fait de la manière suivante. Une première impulsion optique dont le produit fréquence de Rabi – durée est $\pi/2$ permet de créer un état de superposition cohérent à partir des états de base $|0\rangle$ et $|1\rangle$ du système. Cette opération correspond à une rotation d'un des deux états de base de 90° par rapport au plan équatorial de la sphère de BLOCH. À partir de cet instant, la source laser est éteinte, et l'état cohérent commence à évoluer librement. Les ions excités entrent en oscillation collective avec une relation de phase initiale identique. Certains de ces ions, modélisés par une flèche sur la sphère de Bloch, vont déphaser plus vite que d'autres en raison de la structure inhomogène de l'ensemble. Petit à petit, par effet de l'environnement, la relation de phase se perd et le déphasage entre les ions augmente. La cohérence quantique diminue. Après un délai τ , une impulsion optique laser dont le produit fréquence de Rabi – temps est π permet de réaliser une inversion de population. L'ensemble des ions subit sur la sphère de Bloch un retournement de 180° , analogue à un retournement temporel. L'ensemble commence alors à rephaser puis après un second délai τ , une émission cohérente collective de lumière est produite lors du rephasage de l'état initial, qu'on appelle écho de photons. L'amplitude de cet écho est déterminée par le temps de déphasage 2τ . Plus ce dernier est long, plus le système accumule le déphasage et moins il est possible de rephaser efficacement l'état initial. Un échantillonnage de l'amplitude de l'écho en fonction du temps de déphasage

2τ permet de déterminer le temps de cohérence du système, tel que :

$$A_{\text{écho}} = A_{\text{initiale}} \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (3)$$

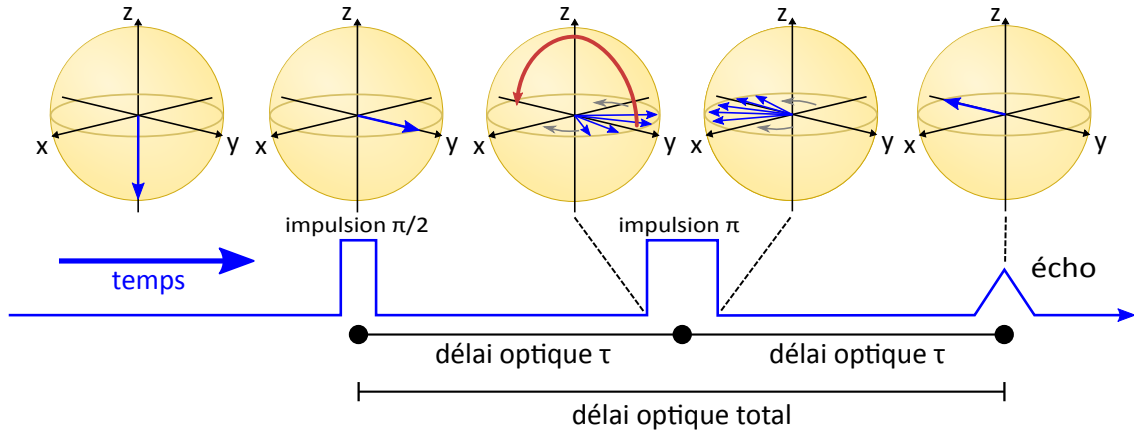


Fig. 6 Représentation graphique à l'aide de la sphère de Bloch de l'écho de photons.

Du fait de sa simplicité, cette technique est largement utilisée pour mesurer le temps de cohérence d'un ensemble puisqu'elle permet de réaliser l'expérience dans le domaine temporel. La mesure directe de la largeur homogène dans le domaine fréquentiel peut se faire par creusement de trou spectral (*cf.* 3.4.3). Le principe est d'augmenter la transmission d'une partie de la largeur inhomogène par pompage optique. Cette technique nécessite toutefois des lasers stables avec des largeurs très fines, et la mesure de l'écho de photon lui est souvent préférée. L'écho de photon fournit ainsi une méthode simple de mesure des processus de décohérence via le temps de cohérence. Cette technique est l'outil de caractérisation principal utilisé dans l'ensemble du manuscrit. Il permet de déterminer rapidement et simplement les propriétés optiques des états quantiques de nos matériaux.

Motivations et objectifs

Travailler à l'échelle nanométrique

Les nanotechnologies envahissent peu à peu notre quotidien. En recherche, elles représentent un pan entier des travaux scientifiques, toutes disciplines confondues et sont à l'origine d'avancées technologiques majeures. À cette échelle, tout change. Un nanomètre, c'est 10 fois la taille d'une molécule d'eau, l'équivalent du rayon d'un brin d'ADN ou d'un cheveu coupé en 50 000 dans le sens de la longueur. De nombreuses études ont montré et continuent de montrer qu'un matériau avec une structure nanométrique présente des propriétés optiques, électriques, catalytiques, mécaniques ou vibratoires différentes comparées aux mêmes matériaux à l'échelle micrométrique ou macroscopique. Certaines propriétés peuvent être grandement améliorées [45], alors que d'autres, comme les propriétés de luminescence, pâtissent généralement du changement d'échelle et nécessitent une compréhension plus approfondie des matériaux [46].

Pour fabriquer des nanomatériaux, il existe deux méthodes. Dans la première, on part du matériau macroscopique, c'est-à-dire d'une taille manipulable à notre échelle, puis on effectue des transformations de ce matériau jusqu'à atteindre une échelle nanométrique. On appelle ces méthodes *top-down* (descendantes) ou encore « miniaturisation ». Parmi elles figure la lithographie optique, qui permet de graver des structures sur un matériau support massif [47]. Cette méthode et d'autres sont par exemple employées pour façonner les circuits imprimés, dont la taille ne cesse de diminuer au fil des années : le plus petit circuit faisait 30 nm en 2006 [48] et 5 nm en 2017 [49]. Outre la lithographie optique, la gravure chimique permet de créer des motifs et nanostructures à la surface des matériaux, qui peuvent donner des propriétés intéressantes comme la super-hydrophobie [50] ; elle sera étudiée en partie dans le chapitre 1 de ce manuscrit.

La seconde méthode consiste en le schéma inverse : le matériau est directement synthétisé à l'échelle nanométrique puis transformé afin d'obtenir les propriétés désirées. On parle d'approches *bottom-up* (ascendantes) ou encore « monumentalisation ». La chimie de synthèse et notamment les avancées récentes en chimie sol-gel ont permis le développement de nombreux procédés d'élaboration, de dépôt et d'assemblage de nano-objets. La liste des techniques en chimie permettant d'obtenir ce type d'objets est sans fin : chimie sol-gel [51], croissance en plasma [52], épitaxie par jet moléculaire [53], combustion auto-propagée [54], dépôt chimique en phase vapeur par solutions alternées [55]... La diversité des méthodes de synthèse est à l'image d'une variété de formes, structures et morphologies des nanomatériaux qui en font un atout majeur comparé aux systèmes massifs dans la plupart des domaines.

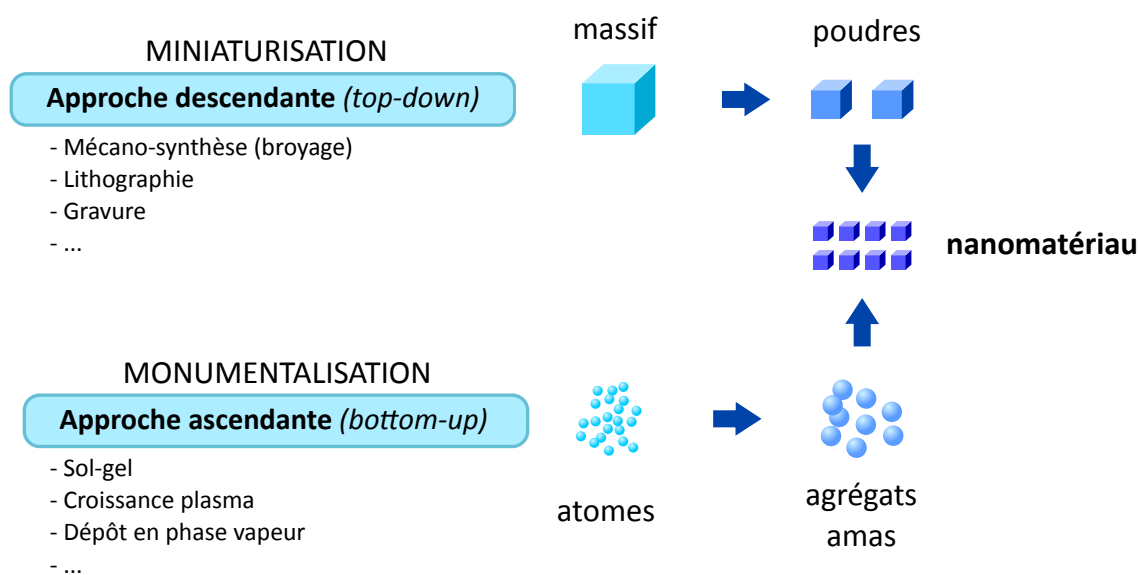


Fig. 7 Vision schématique des procédés de synthèse des nanomatériaux.

En informatique quantique, l'idée d'utiliser des nanomatériaux n'est pas principalement liée à un besoin de miniaturisation des composants électroniques, mais plutôt à une amélioration du couplage entre systèmes ou avec la lumière. Des résultats intéressants ont été rapportés dans des systèmes formés de nanodiamants, qui peuvent être couplés à des oscillateurs mécaniques nanométriques [56] ou servir de capteurs pour de l'imagerie à

l'échelle nanométrique [57]. Ils disposent par ailleurs de temps de cohérence de spin longs même à température ambiante [58]. Concernant les ions terres rares dans les matrices cristallines, il est nécessaire pour le traitement quantique de pouvoir détecter des ions uniques. Toutefois, les forces d'oscillateurs des transitions $f - f$ dans les terres rares sont généralement faibles comparées aux transitions dipolaires électriques atomiques. Elles sont de l'ordre de 10^{-8} ($\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [59]) à 10^{-6} ($\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ [60]) et peuvent varier de façon significative d'un matériau à un autre. Par exemple, la force d'oscillateur de la transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ du praséodyme dans $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Pr}^{3+}$ vaut $2,3 \cdot 10^{-8}$ [61] mais $3 \cdot 10^{-7}$ dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ [62] alors que la maille cristalline et le site d'insertion sont identiques. Des forces d'oscillateurs importantes permettent de manipuler plus facilement une transition (moins de puissance laser est requise) mais impliquent aussi un taux d'émission spontané plus important. L'utilisation à l'échelle nanométrique des cristaux dopés terres rares permettrait de pallier ce problème, notamment dans le cadre d'interfaces quantiques lumière – matière comme les micro-cavités optiques [63, 64] qui peuvent augmenter l'efficacité de l'émission de la transition par effet Purcell. Ces cristaux peuvent par ailleurs être couplés à d'autres systèmes comme des résonateurs supraconducteurs [65] ou des matériaux à base de graphène [66]. De tels matériaux sont généralement obtenus par l'approche *bottom-up* décrite précédemment, là où l'approche *top-down* génère par exemple plus de défauts cristallins lors de la synthèse [67]. L'utilisation de nanostructures à base de matériaux terres rares suscite un intérêt grandissant depuis quelques années [68, 69].

Suite aux études pionnières de Meltzer *et al.* sur des poudres polycristallines de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ et Eu_2O_3 [70, 71, 72], la première détection d'un écho de photon dans un milieu hautement diffusant a été rapportée en 2011 sur la transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ du praséodyme Pr^{3+} dans une poudre issue du broyage d'un cristal de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ [73]. Elle a permis de montrer la possibilité d'étude par écho de photons de matériaux hautement diffusants. Par la suite, une largeur homogène de 86 kHz a pu être étudiée dans une poudre de nanocristaux agglomérés de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ à 1,3 K par écho de photon [74] et a montré la possibilité d'utiliser un tel matériau pour des applications en technologies optiques quantiques. L'étude détaillée de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a par ailleurs récemment fait l'objet d'une thèse [75] qui a conduit à la démonstration d'une largeur homogène de 45 kHz dans un échantillon de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ non agrégées de 400 nm de diamètre moyen [76]. Ces propriétés remarquables diffèrent cependant de plusieurs ordres de grandeurs dans les mêmes matériaux à l'état massif. Toute la problématique du développement des nanomatériaux réside ainsi dans la compréhension des différences de propriétés lors du passage à l'échelle nanométrique. Le tableau 1 suivant permet de dresser un constat sur le matériau $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ qui va guider la démarche présentée dans ce manuscrit : comment peut-on expliquer la différence importante de temps de cohérence dans ce même matériau lorsqu'on étudie celui-ci à l'échelle nanométrique et dans quelle mesure peut-on l'améliorer ?

Projet européen NanOQTech

Le projet NANOQTECH (Nanoscale systems for Optical Quantum Technologies) est un projet FET (*Future and Emergent Technologies*, technologies futures et émergentes) du programme de recherche européen *Horizon 2020* [78], qui finance les travaux présentés

TABLE 1 – Comparaison des temps de cohérence mesurés à 1,3 K dans plusieurs systèmes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

	Cristal massif [29]	Céramique [77]	Nanocristaux [74]	Nanoparticules [76]
T_2 optique [μs]	1100	68	3,7	7
Γ_{hom} [kHz]	0,290	4,7	86	45

dans ce manuscrit. Son but est de développer et fabriquer des architectures quantiques hybrides qui permettent un couplage avec la lumière, un utilisant les propriétés particulières des ions terres rares dans les cristaux. Ce projet a l'ambition de fournir des avancées importantes dans les domaines des télécommunications quantiques, des capteurs quantiques ou encore dans l'opto-électronique quantique à l'échelle nanométrique.



Le projet comporte plusieurs objectifs. Le premier est de développer et améliorer les performances optiques de cristaux nanostructurés dopés terres rares avec des temps de cohérence longs et des efficacités d'émission importantes. Ces travaux de thèse s'insèrent directement dans cet objectif. Le deuxième objectif est de développer des interfaces spin – atome – photon. Pour dépasser les limitations liées aux forces d'oscillateurs faibles des transitions des ions de terres rares dans les cristaux [79, 67], des micro-cavités optiques sont développées et permettent d'augmenter l'efficacité d'émission par effet Purcell. Leur utilisation avec les nanomatériaux a pour but de mettre en œuvre une mémoire quantique à l'échelle de l'ion unique et de démontrer une émission de photon unique dans $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$. Une partie de cet objectif repose sur l'étude de l'interaction entre plusieurs terres rares dans les nanomatériaux, l'une permettant la détection de l'état quantique de l'autre grâce à une émission plus importante, afin de permettre la mise en place de portes quantiques à deux qubits. Le troisième objectif est de développer des systèmes hybrides à base de graphène et de couches minces dopées terres rares pour le couplage d'ions par effet plasmonique. Le quatrième objectif consiste à développer des nano-résonateurs à base de cristaux dopés terres rares en régime de couplage mécanique fort avec une bonne homogénéité spatiale. Le dernier objectif est d'explorer théoriquement les protocoles quantiques profitant des caractéristiques des divers systèmes développés pendant le projet.

Enfin, le projet NANOQTECH s'inscrit dans une stratégie de recherche à l'échelle mondiale, pilotée par l'Union européenne, qui a financé à hauteur d'un milliard d'euros un projet phare lancé en 2018 visant à promouvoir le développement de technologies quantiques sur une dizaine d'années, afin de rester compétitifs face à d'autres grands acteurs au niveau mondial [80].

Objectifs de la thèse

Les travaux présentés dans cette thèse sont donc principalement pilotés par les objectifs du projet européen NANOQTECH, et font écho aux derniers travaux rapportés sur l'étude de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, étudiés dans une thèse précédente [75]. L'objectif principal est de synthétiser et d'optimiser des nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ avec une qualité cristalline haute et des temps de cohérence longs tout en étant capable de réduire la taille moyenne des objets pour améliorer le couplage avec d'autres structures, comme les micro-cavités optiques. Pour cela, plusieurs stratégies s'articulent autour de la relation structure – propriétés du matériau, afin de comprendre les causes de la longueur du temps de cohérence dans le matériau. Un autre objectif est de mettre en lumière les différences entre les processus de déphasage à l'échelle nanométrique et à l'échelle macroscopique, afin de mieux comprendre les différences de temps de cohérence observées entre les différentes échelles.

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres aux frontières de la chimie, spectroscopie et physique quantique, qui font suite aux concepts théoriques et états de l'art présentés dans cette introduction.

Le chapitre premier traite de la synthèse des nanoparticules en milieux aqueux et présente diverses stratégies de réduction en taille des matériaux tout en conservant les propriétés optiques, afin de répondre aux exigences de développement du projet européen.

Le chapitre second présente un traitement plasma des nanoparticules de 100 nm qui permet d'améliorer leurs propriétés optiques. Il est l'occasion d'une étude approfondie de la nature des défauts cristallins dans les matériaux afin de mieux comprendre la relation structure – propriétés présente à l'échelle nanométrique.

Le chapitre troisième fait état d'une étude spectroscopique complète des matériaux développés dans le chapitre premier et traités dans le chapitre second. Il permet de mettre en lumière les différences dans les processus physiques affectant les propriétés optiques des nanoparticules, selon qu'elles sont traitées ou non par traitement plasma, et fournissent la base nécessaire à une étude plus poussée de ce système.

Le chapitre quatrième revient vers des particules de taille plus importantes afin d'en étudier les propriétés de cohérence de spin. Ces travaux suivent directement l'étude en spectroscopie optique rapportée précédemment dans [75] et permettent d'envisager des applications intéressantes en traitement de l'information quantique.

Enfin, le chapitre cinquième propose une application concrète des nanoparticules développées et étudiées tout au long de ce manuscrit en étudiant et démontrant un protocole de mémoire optique qui utilise des champs électriques de contrôle. Des travaux préliminaires à l'étude du protocole permettent de le mettre en œuvre sur l'échantillon de particules étudiées dans les chapitres 2 et 3.

CHAPITRE 1

Synthèse et stratégies de réduction en taille des nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Sommaire

1.1	Contexte	22
1.1.1	Micro-cavités optiques	22
1.1.2	Objectifs	24
1.2	Synthèse de nanoparticules en milieu aqueux	25
1.2.1	Variétés et intérêts des méthodes de synthèse de nanoparticules .	25
1.2.2	Précipitation homogène	27
1.2.3	Assistance par assemblage de surfactants	31
1.2.4	Recuit haute température en plusieurs étapes	36
1.3	Réduction contrôlée en taille par gravure chimique	39
1.3.1	Principe	39
1.3.2	Caractérisation structurale des particules gravées	40
1.3.3	Vers une élucidation du mécanisme de gravure	44
1.3.4	Propriétés optiques des particules	49
1.3.5	Conclusion	51
1.4	Conclusion du chapitre et points clés	52

*Une partie de ce chapitre s'appuie sur l'article suivant : Controlled size reduction of rare earth doped nanoparticles for optical quantum technologies, S. Liu, D. Serrano, A. Fossati, A. Tallaire, A. Ferrier, Ph. Goldner, *RSC Advances*, **8** (2018), 37098.*

Les nanoparticules dopées terres rares avec une taille inférieure aux longueurs d'ondes optiques peuvent être couplées à des micro-cavités ou nano-cavités qui permettent la lecture et le contrôle efficace d'ions uniques – une propriété clé nécessaire pour les processeurs quantiques et les mémoires quantiques avec traitement à ions uniques. Cependant, la production de particules à l'échelle de quelques centaines de nanomètres avec une bonne dispersion en taille et des propriétés optiques cohérentes exploitables est un autre aspect clé de ces applications et représente un défi pour la plupart des synthèses et méthodes de fabrication de nano-objets. Dans ce chapitre, la synthèse permettant d'obtenir des particules d'une centaine de nanomètres est présentée. Des stratégies de réduction en taille, notamment à l'aide de gravure chimique en milieu aqueux, sont exposées. Des particules d'une taille inférieure à 100 nm peuvent alors être obtenues avec des propriétés cohérentes intéressantes.

1.1 Contexte

1.1.1 Micro-cavités optiques

En plus d'être des candidates prometteuses à l'état solide pour l'émergence et le développement des technologies pour le traitement de l'information quantique, les particules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ peuvent être couplées à des systèmes micrométriques comme les micro-cavités, dans le but de développer et d'améliorer la spectroscopie de particule ou d'ion unique. Dans le cadre du projet européen NANOQTECH, des collègues au KIT travaillent sur ces problématiques et développent les micro-cavités destinées aux particules synthétisées à l'IRCP.

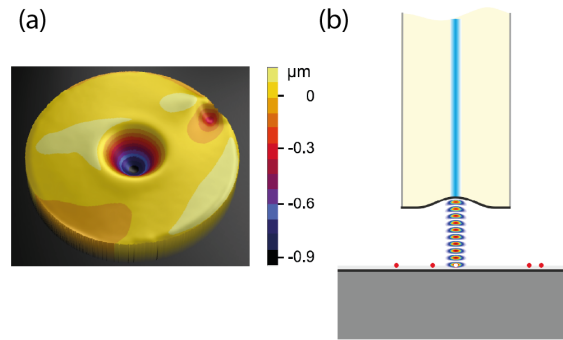


Fig. 1.1 Schéma de la cavité optique réglable à base de fibre optique. Une multi-couche agissant comme miroir de Bragg est déposée à l'extrémité de la fibre et forme avec le miroir plan du substrat une cavité dans laquelle sont insérées des nanoparticules. Elle permet une interface photonique efficace pour les transitions des ions contenus dans les nanoparticules.

Ces micro-cavités sont des cavités de type FABRY-PEROT conçues à partir d'une fibre optique. Elles combinent la possibilité d'un réglage complet des paramètres géométriques, des volumes de mode de l'ordre de $(\lambda/n)^3$ (avec λ la longueur d'onde et n l'indice de réfraction) ainsi qu'une grande finesse qui permettent de réaliser un renforcement de la fluorescence par effet Purcell [81] des ions de terres rares logés dans cette cavité. Deux paramètres sont essentiels dans ce développement. Le premier est le facteur de Purcell C :

$$C = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2V}\zeta \quad (1.1)$$

où ζ est le rapport de branchement de la transition optique d'intérêt, V est le volume de mode de cavité, Q est le facteur de qualité, n l'indice de réfraction et λ la longueur d'onde de la transition. Un facteur de Purcell important provoque une augmentation du taux d'émission des photons et permet d'approcher l'efficacité de collection de la cavité de 1. La transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ de l'euporium dispose d'un bon facteur de branchement et répond aux exigences de développement de la cavité.

Le second paramètre clé est l'efficacité η de la cavité, qui représente la capacité qu'a la lumière de s'échapper via le miroir plan de couplage extérieur avec le mode de cavité désiré :

$$\eta = \frac{T_m}{T_m + T_f + L} \quad (1.2)$$

Dans cette équation, T_m est la transmission du miroir plan sur lequel les particules sont disposées, T_f est la transmission du miroir déposé à l'extrémité de la fibre optique et L correspond aux pertes de la cavité lors d'un aller retour de la lumière dans celle-ci. Ce facteur inclut notamment les pertes par diffusion Rayleigh des particules insérées dans la micro-cavité qui imposent alors une taille limite pour ces dernières afin que les pertes soient suffisamment faibles.

Pertes par diffusion

Les particules utilisées dans la micro-cavité sont préparées dans une solution diluée contenant des tensio-actifs, qui est ensuite déposée par enduction centrifuge (*spin coating*) à la surface du miroir plan de la cavité, afin d'obtenir des nanoparticules qu'il est possible de distinguer spatialement. La taille de ces nanoparticules doit alors être significativement plus petite que la longueur d'onde λ du faisceau incident pour éviter des pertes trop grandes par diffusion de la lumière dans la cavité mais suffisamment grande pour contenir assez d'ions pour faciliter la détection et maintenir des propriétés optiques cohérentes correctes.

Pour une particule sphérique posée sur un substrat, la polarisabilité est donnée par la relation de CLAUSIUS-MOSSOTTI [82] :

$$\alpha = 3\epsilon_0 V_p \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \quad , \quad (1.3)$$

où V_p est le volume de la particule, ϵ_0 est la constante diélectrique du vide, ϵ_p est la constante diélectrique de la particule et ϵ_m est la constante diélectrique du milieu environnant. Typiquement, dans un régime d'interaction où la taille de la particule est plus faible que la longueur d'onde de la lumière incidente, les pertes par diffusion Rayleigh sont données par la section efficace suivante :

$$\sigma_{sc} = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{\alpha^2}{6\pi\epsilon_0^2} \quad . \quad (1.4)$$

qui permet alors de relier la polarisabilité de la particule (et donc sa taille) aux pertes de la cavité B lorsque la particule qui diffuse est placée dans un maximum du champ intracavité :

$$B = \frac{4\sigma}{\pi w_0^2} \quad , \quad (1.5)$$

w_0 est le rayon du mode de cavité. Les pertes B affectent directement la finesse de la cavité d'après la relation :

$$F = \frac{2\pi}{T_f + T_m + L + 2B} \quad , \quad (1.6)$$

et la transmission de la cavité d'après la relation :

$$T_c = \frac{4T_f T_m}{(T_f + T_m + L + 2B)^2} \quad . \quad (1.7)$$

Ainsi, on peut relier la taille de la nanoparticule aux pertes par diffusion Rayleigh de la cavité puis à la finesse de cette dernière. Ces pertes peuvent être néanmoins limitées en

choisissant un milieu environnant avec une constante diélectrique faible. Dans les travaux mené par Pr. David Hunger, nos collègues du KIT ont utilisé le PMMA (Polyméthacrylate de méthyle, un polymère vitreux) comme milieu environnant en raison de la bonne limitation des pertes par diffusion et de sa facilité de préparation. En effet, dans le cas de nanoparticules de Y_2O_3 (indice de réfraction $n = 1,93$) dispersées dans le PMMA ($n = 1,49$), les pertes B sont réduites d'un facteur 6,7 d'après l'équation 1.3 [64]. Sur la figure 1.2 sont présentés d'une part les résultats d'un calcul des pertes selon le rayon des nanoparticules dans l'air et dans le PMMA et d'autre part les pertes par diffusion des nanoparticules dans la cavité mesurée par balayage du miroir plan de la cavité [83]. Ainsi d'après ces mesures, les pertes par diffusion sont inférieures à 10 % de T_m lorsque le diamètre des particules est plus petit que 60 nm dans l'air et 80 nm dans le PMMA.

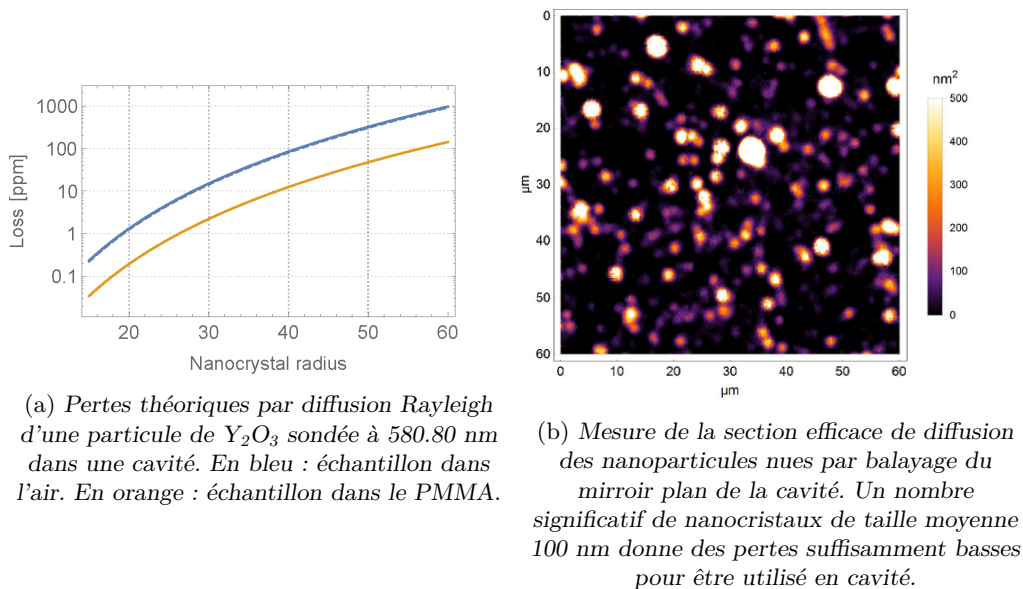


Fig. 1.2 Figure de Prof. D. Hunger [84].

1.1.2 Objectifs

Dans le cadre du projet européen NANOQTECH, la démonstration de l'amélioration du taux d'émission de l'euprémium par effet Purcell requiert des particules non agrégées, avec une distribution en taille suffisamment étroite pour pouvoir sélectionner facilement une particule dont la taille est inférieure à 80 nm. De plus, de bonnes propriétés optiques cohérentes sont requises dans le cadre d'études futures sur les propriétés spectroscopiques de la particule dans la cavité.

À travers ce chapitre, plusieurs méthodes permettant de réduire la taille des nanoparticules tout en conservant de bonnes propriétés optiques sont étudiées. La méthode de synthèse $Y_2O_3:Eu^{3+}$ est présentée dans un premier temps puis est optimisée et enfin assistée par assemblage de surfactant, afin de réduire la taille initiale des particules. Dans un deuxième temps, une méthode de gravure chimique en milieu aqueux à partir d'un échantillon synthétisé est présentée, étudiée et optimisée. Elle permet de réduire la taille finale des particules après traitement.

1.2 Synthèse de nanoparticules en milieu aqueux

1.2.1 Variétés et intérêts des méthodes de synthèse de nanoparticules

Les applications en technologie de l'information quantique demandent des matériaux dont la morphologie, la taille et la structure doivent pouvoir être facilement contrôlées afin de répondre à différents besoins. L'oxyde d'yttrium est un matériau multifonctionnel dont il existe un grand nombre de synthèses de nanoparticules, toutes avec leurs avantages et inconvénients. Le développement rapide et récent des nanotechnologies, notamment dans le domaine optique, a donné lieu à de nombreuses études sur le système $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [85] mais aussi sur sa synthèse.

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ est connu pour être un matériau luminescent dans le rouge, utilisée dans les diodes à émission de lumière blanche [86], les écrans plasmas [87], les lampes fluorescentes [88] et bien d'autres applications en éclairage [89, 90]. Pour ces applications, le matériau doit se présenter sous forme d'une poudre non agglomérée, contenant généralement des particules sphériques, monodisperses (ou avec une dispersion en taille la plus étroite possible) et une taille bien définie. La morphologie sphérique permet en effet de faciliter l'empilement des particules en couches denses et réduit la diffusion de la lumière par la surface [91]. Ces conditions ont conduit au développement et l'étude d'un grand nombre de voies de synthèse de nanoparticules sphériques de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ cubique de taille micrométrique ou nanométrique.

La procédure classique pour obtenir un oxyde est la synthèse à l'état solide à haute température. Cette synthèse nécessite des températures généralement supérieures à 1000 °C et un mélange efficace de réactifs. Cette méthode n'est cependant pas adaptée à la synthèse de particules puisqu'elle conduit à une agrégation sévère, avec des tailles irrégulières et une morphologie peu contrôlée [92]. Un broyage manuel ou planétaire permet de compenser la forte agrégation mais s'accompagne d'une augmentation des défauts cristallins dans le matériau ou de l'apparition de régions amorphes qui font augmenter la largeur homogène jusqu'à 30 kHz dans certains cristaux [93, 35]. Ces processus de réduction en taille ne sont pas compatibles avec les exigences des applications dans les technologies optiques quantiques.

Méthodes en phase liquide

Les méthodes de synthèse humides utilisent des surfactants, catalyseurs et autres espères chimiques assistant la synthèse, qui peuvent être une source de contamination pour le matériau final et requièrent une étape de recuit pour obtenir un matériau cristallin, souvent à haute température, qui peut amener d'autres défauts ou agréger les particules. Toutefois, elles ont l'avantage important d'être flexibles, tant sur le contrôle de la taille, la morphologie ou la structure des nanoparticules, ce qui en fait des méthodes de choix pour les applications en nanotechnologies.

La synthèse de ces nanoparticules peut être réalisée par chimie sol-gel [51]. Sa simplicité de mise en œuvre en fait son avantage principal avec le fait de pouvoir être utilisée industriellement : elle permet d'obtenir des particules homogènes à bas coût. Pour $Y_2O_3:Eu^{3+}$, l'utilisation de polymères au cours du processus permet par exemple d'éviter

l'agglomération des particules et ainsi le frittage lors de la pyrolyse à haute température [94]. Toutefois, cette méthode ne permet pas d'obtenir des objets de très petite taille et en dehors de l'utilisation d'un polymère, conduit généralement à la formation d'agrégats. Par ailleurs, elle emploie des éthoxy d'yttrium qui sont généralement très réactifs et limitent la reproductibilité de la synthèse.

La synthèse hydrothermale repose sur la réaction en solution aqueuse dans un réacteur fermé (autoclave) d'un mélange de réactifs qui conduit à la précipitation de particules. Cette méthode permet de réaliser des synthèses en solution à haute pression. Par exemple, des particules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ aussi petites que 5 nm avec une distribution en taille étroite peuvent être obtenues par cette méthode lorsque des polyoxométallates sont ajoutés au milieu réactionnel [95]. Lorsque la solution de précurseurs contient des solvants organiques, on parle alors de synthèse solvothermale [96, 97]. La méthode solvothermale (notamment utilisée dans la première démonstration d'écho de photons dans des nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [74]) combine les avantages des méthodes sol-gel avec la méthode hydrothermale : elle permet une cristallisation rapide, une bonne pureté de phase ainsi qu'un haut rendement. Des particules nanométriques peuvent aussi être obtenues par combustion [54]. Cette méthode consiste à faire évaporer une solution de précurseurs métalliques afin d'obtenir un gel puis d'enflammer ce dernier pour produire le matériau par décomposition à haute température [98]. Comme pour une synthèse sol-gel classique, la synthèse par combustion est simple à mettre en œuvre et permet un contrôle en taille des particules en contrôlant la température de flamme [99, 100].

La pyrolyse par pulvérisation (*Spray Pyrolysis*) est une méthode connue pour produire des particules sphériques de petite taille avec une dispersion plus ou moins importante [101, 102, 103, 104]. En particulier, la pulvérisation à flamme [105] permet d'obtenir des nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ avec ou sans traitement haute température post-synthèse, et un contrôle de la taille et de la morphologie [106, 107, 108]. L'un des principaux inconvénients de cette méthode est la production de particules creuses et poreuses avec un étalement en taille généralement grand qui se produit lorsque la concentration en réactifs initiaux est augmentée pour améliorer la productivité. Cette morphologie tend à dégrader les propriétés de luminescences des nanomatériaux [109, 110]. Une telle morphologie, avec la dispersion en taille importante des particules, ne permet pas de répondre aux exigences des applications optiques quantiques en matière de qualité des matériaux.

Toutes ces méthodes montrent qu'il est difficile de trouver une synthèse de nanoparticules cristallines qui permet simultanément de contrôler la forme, la taille et sa dispersion, l'agglomération, la phase cristalline et la stabilité de la dispersion des particules en solution. Dans la suite, les matériaux étudiés dans cette thèse seront synthétisés par précipitation homogène. Cette méthode se démarque des autres par son coût faible, sa température de réaction basse (< 100 °C) et l'obtention de particules sphériques avec une dispersion étroite en taille [111]. Son seul inconvénient majeur est la nécessité d'une étape de recuit pour cristalliser l'oxyde d'yttrium. Néanmoins, elle répond à la plupart des critères cités précédemment, ce qui en fait une méthode de choix de synthèse de nanomatériaux.

1.2.2 Précipitation homogène

Méthode

Dans toute la thèse, sauf indication contraire, les particules étudiées sont typiquement synthétisées comme il suit.

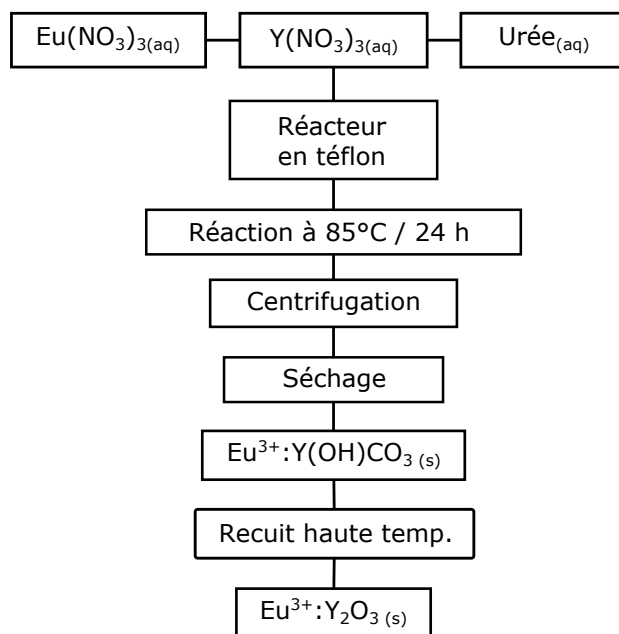


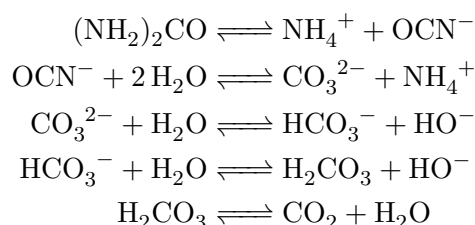
Fig. 1.3 Schéma des étapes de synthèse des nanoparticules de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ par précipitation homogène.

Une quantité donnée d'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (99% de pureté, Simga-Aldrich) est pesée et dissoute dans de l'eau déminéralisée. À cette solution est ajoutée une quantité de nitrate d'yttrium hydraté $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99% de pureté, Alfa Aesar) telle que sa concentration soit égale à 7,5 mM et une solution de nitrate d'euprotium hydraté $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99% de pureté, Alfa Aesar) dont la concentration est déterminée par le taux de dopage requis. Les solutions sont mélangées dans un réacteur en téflon pouvant être fermé hermétiquement et le volume total est ajusté à 800 mL par ajout d'eau permutée. Le réacteur est placé dans une étuve à 85°C pendant 24 h pour réaction. On obtient après cette étape des particules amorphes de carbonate d'yttrium $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Ces particules sont laissées à refroidir à température ambiante avant d'être collectées par centrifugation et rincées deux fois à l'eau permutée puis une fois à l'éthanol. Cette étape permet non seulement de récupérer les particules dispersées en solution mais aussi d'éliminer les sous-produits de la réaction de précipitation homogène. Elles sont ensuite dispersées dans une petite quantité d'éthanol puis mises à sécher à l'étuve à 80°C pendant 48 h. Après séchage, les particules sont récupérées puis broyées pendant 5 minutes dans un mortier en agate afin de limiter l'agglomération des particules. Cette opération est volontairement limitée dans le temps afin de ne pas introduire trop de défauts structuraux lors du broyage qui dégradent les propriétés optiques cohérentes [35], mais est tout de même nécessaire pour éviter une agrégation sévère lors du recuit

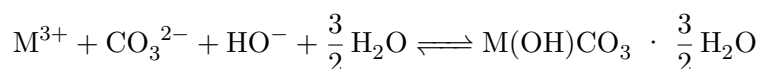
pour obtenir l'oxyde cristallin. Une fois les particules broyées, elles sont placées dans un creuset en alumine Al_2O_3 pour être recuites à haute température $T = 1200$ °C avec une première rampe de chauffage à 5 °C · min⁻¹, un maintien à 1200 °C pendant 6 h puis une rampe de refroidissement à 3 °C · min⁻¹. Tous les paramètres de la réaction ont été optimisés dans des travaux précédents afin d'obtenir des nanoparticules sphériques, bien cristallisées, avec une dispersion en taille étroite et une largeur inhomogène faible [75].

Principe et rôle de l'urée

La méthode de précipitation homogène repose sur le principe d'introduire des ions réactifs dans un système où la limite de solubilité est dépassée, afin d'entrer dans un régime de supersaturation et ainsi de former des particules amorphes. La quantité d'urée introduite dans la synthèse est alors un paramètre clé qui va déterminer la taille finale des nanoparticules formées par précipitation d'ions carbonates et d'ions de terres rares. L'urée se décompose lentement à haute température en milieu aqueux selon le mécanisme suivant [112] :



Elle permet notamment d'assurer une homogénéité de pH dans le réacteur. Puis les ions précipitent selon la réaction suivante :



sous forme de germes hydratés de carbonates et d'yttrium qui vont ensuite croître d'abord par agrégation de particules selon le modèle d'Ocaña puis par mûrissement d'Ostwald selon le modèle de Sugimoto [113, 114, 115, 116]. Ce mécanisme de croissance en deux étapes s'explique par le temps de réaction long (24 h) utilisé dans la synthèse. Après précipitation rapide des germes qui grossissent dans un premier temps par diffusion de soluté à leur surface et agrégation, il y a croissance lente des nanoparticules avec le temps et disparition progressive des particules trop petites, qui vont nourrir la croissance des particules plus grosses. Ce mécanisme repose sur l'abaissement de la tension de surface entre le milieu réactionnel et les particules amorphes. En favorisant la croissance des grosses particules en dépit des petites particules, la surface séparant les deux phases est réduite et le système est stabilisé. On obtient alors un ensemble de nanoparticules avec une dispersion en taille faible.

Des travaux antérieurs ont montré que l'augmentation de la concentration en urée réduit la taille finale des nanoparticules [75, 112]. En effet, pour des concentrations en urée variant de $0,3$ à 3 M, on observe des particules allant de 500 nm de diamètre en moyenne à 150 nm en moyenne. Plus la concentration d'urée est importante, plus les particules sont petites. Une augmentation de la concentration influe sur le nombre de

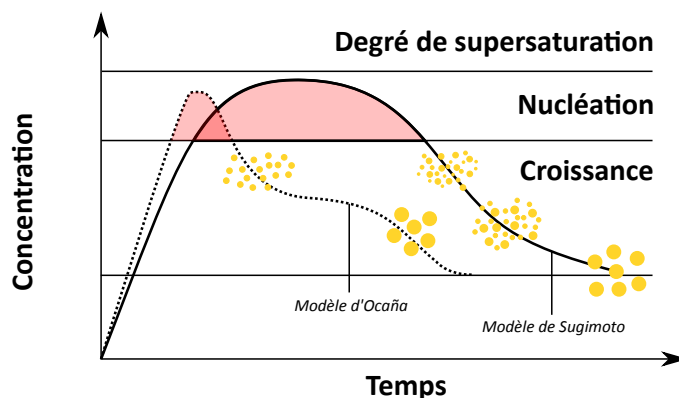


Fig. 1.4 Schéma représentant le modèle d'Ocaña [113] et le modèle de Sugimoto [116], comprenant le mûrissement d'Ostwald. Adapté de [117].

germes initialement formés mais aussi sur le degré de supersaturation, qui augmente avec la concentration. Ainsi, pour des concentrations élevées d'urée, on obtient une densité de nucléation plus grande qui empêche les particules de trop croître. Dans l'eau, l'urée a une solubilité de $1,12 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et celle-ci augmente avec la température. On peut ainsi atteindre une concentration maximale initiale de $18,7 \text{ M}$ avant de mettre la solution de sels métalliques et d'urée à réagir. Une agrégation significative est observée dans le cas de synthèse de nanoparticules de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ pour des concentration en urée dépassant 7 M . En effet, la densité de nucléation devient trop grande et il est plus favorable pour les particules de s'agréger plutôt que de croître. Ainsi, il y a un équilibre entre nucléation et agrégation selon la quantité d'urée dans le milieu.

Une façon d'outrepasser la limitation qu'impose la concentration en urée est d'utiliser un mélange de solvant plutôt que de l'eau seule. En effet, un mélange eau – solvant organique va diminuer la solubilité des ions carbonates, puisque les solvants organiques ont généralement une constante diélectrique plus faible que celle de l'eau. Le degré de supersaturation, inversement proportionnel à la solubilité, augmente et permet d'augmenter en retour la densité de nucléation des particules à concentration égale en urée dans l'eau. Cette augmentation provoque alors une diminution en taille, comme cela a été montré pour des particules d'oxydes de gadolinium et d'euporium $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ synthétisées selon le même procédé [118] et pour $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ avec un mélange eau – propanol [119]. Dans notre cas, des expériences passées ont montré qu'un mélange de solvants eau : éthanol : butanol dans un rapport 2 : 1 : 2 permet de descendre jusqu'à des tailles de particules avoisinant les 80 nm en moyenne pour une concentration en urée de 3 M .

TABLE 1.1 – Exemple typique de taille obtenue en faisant varier la concentration d'urée et le mélange de solvants.

Diamètre moyen [nm]	Urée [M]	Solvants
$504,7 \pm 57,5$	0,3	Eau
$151,5 \pm 38,2$	3	Eau
$85,9 \pm 24,1$	3	Eau:Éthanol:Butanol (2:1:2)

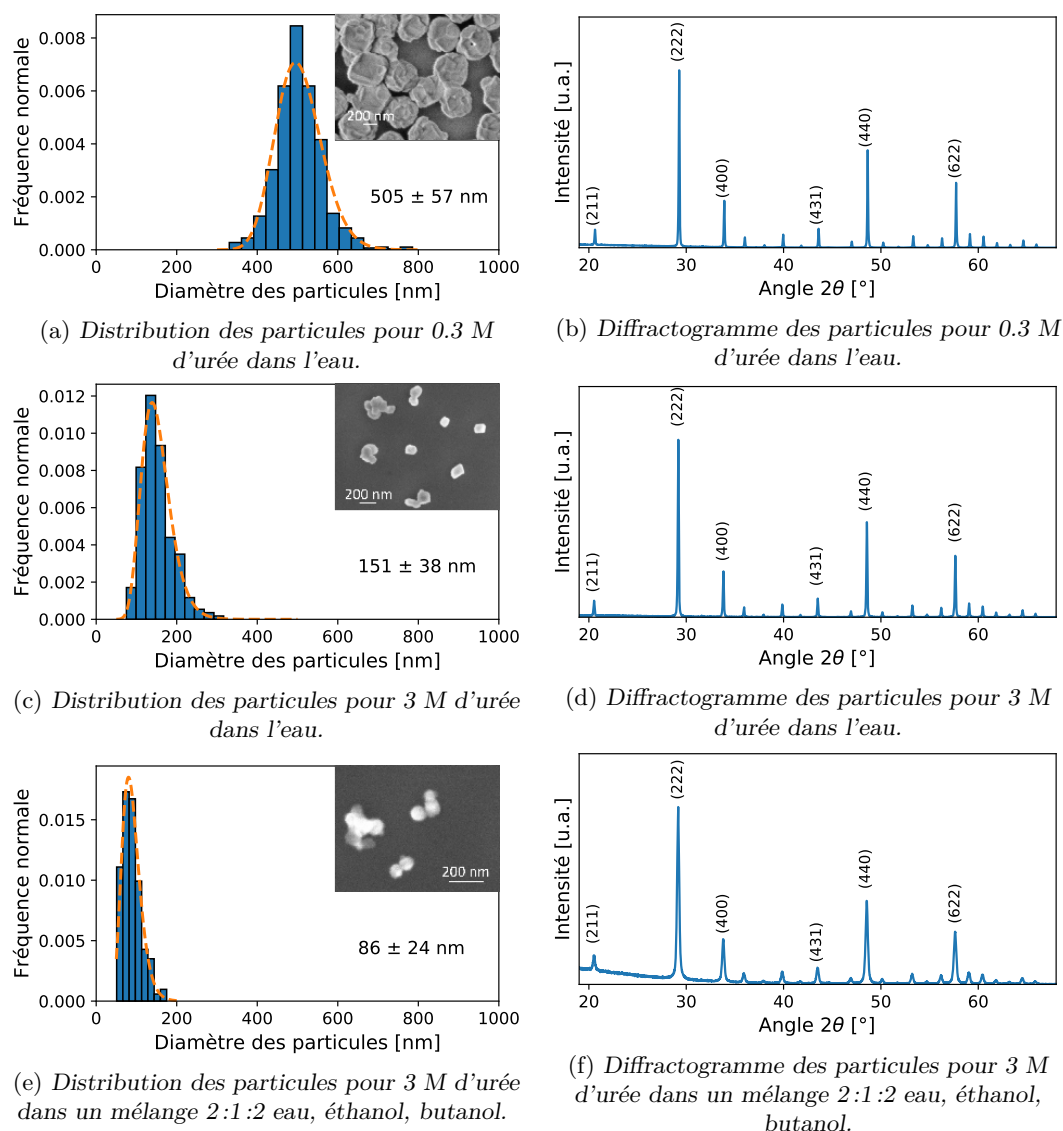


Fig. 1.5 Dispersion ajustée par une loi log-normale et diffractogrammes de rayons X (DRX) des nanoparticules de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ selon la concentration d'urée utilisée en synthèse. Un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) permet de discuter la forme des particules. En DRX, tous les pics peuvent être indexé à la phase cubique de Y_2O_3 . L'indexation des pics principaux est indiquée.

Comme on peut le constater sur la figure 1.5, tous les échantillons sont effectivement cristallisés après recuit et présentent la phase de Y_2O_3 cubique. La diminution en taille via l'augmentation de l'urée s'accompagne d'une diminution de la taille des cristallites qui s'observe avec l'élargissement des pics de diffraction ainsi qu'une augmentation de l'aggrégation après recuit à haute température. En particulier, l'échantillon de petites particules d'environ 85 nm a été recuit à 900 °C à la place de 1200 °C pour limiter l'aggrégation déjà importante. La difficulté de comptage rencontrée en raison de la limitation de résolution de l'appareil de microscopie à balayage (MEB, Zeiss Leo1530) ne permet pas de compter les particules dont la taille est inférieure à 50 nm. Par ailleurs, recuire à 900 °C pendant

6 h ne permet pas d'obtenir un matériau suffisamment cristallisé pour observer un signal d'écho utilisable pour la mesure du temps de cohérence T_2 . Ainsi, pour obtenir des particules faiblement agrégées et de petite taille, augmenter la concentration d'urée et limiter la température de recuit dans la synthèse par précipitation homogène n'est pas viable et il convient de développer une autre méthode.

1.2.3 Assistance par assemblage de surfactants

Généralement, l'ajout de surfactant lors d'une synthèse de nanoparticules limite l'aggrégation des nucléi et va permettre d'obtenir une dispersion en taille mieux contrôlée et plus faible, tout en diminuant la taille moyenne des particules [120]. Ainsi, couplée à la précipitation homogène présentée précédemment, cette méthode peut permettre de diminuer encore plus la taille des nanoparticules et de mieux contrôler leur dispersion en taille.

Nature des surfactants utilisées

Les articles scientifiques à ce sujet abondent et de nombreux surfactants différents peuvent être utilisés avec cette méthode ; les ions citrates sont notamment employés pour la synthèse de nanoparticules d'or [121] mais aussi de phosphores luminescents à base de terres rares [122] ; l'acide oléique avec un sel de NaCl permet d'obtenir des nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ de 100 nm avec une distribution en taille étroite [123] ; l'oxyde de trioctylphosphine est utilisé dans la synthèse de particules de Eu_2O_3 de 2 à 40 nm [124] ; le bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate de sodium permet la formation en solution aqueuse d'une structure micellaire cubique bicontinue [125, 126, 127] qui conduit à la précipitation de nanoparticules de $Y(OH)_3:Eu^{3+}$ de 30 nm en milieu aqueux en présence de sels de nitrates d'euporium et d'yttrium [128]. Dans la plupart des cas, la taille des nanoparticules synthétisées varie inversement avec la quantité de surfactant.

La nature du surfactant a également un effet non négligeable sur le contrôle en taille des nanoparticules. Typiquement, des particules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ de 35 nm de diamètre ont pu être obtenues par précipitation homogène avec l'utilisation de surfactants de sulfate alkylé de sodium dont la longueur de chaîne varie [129]. Dans cette étude, la longueur de la chaîne alkylée du surfactant modifie la taille des micelles formées, et conduit à une modification de la taille des nanoparticules. D'autres études [123, 130] font état d'une modification de la taille et des propriétés optiques des particules selon l'additif ou le surfactant utilisé lors d'une co-précipitation. Généralement, un encombrement stérique ou une longueur de chaîne plus importante va augmenter la taille des particules.

Dans nos travaux, trois surfactants ont été utilisés. Leurs formules topologiques sont données sur la figure 1.6. Le polyéthylène glycol (PEG) est un surfactant courant utilisé dans un grand nombre d'industries. Il est formé d'une longue chaîne polyol dont la longueur peut varier. Les surfactants de cette nature sont labellisés selon leur masse molaire en g/mol, qui est directement reliée à la longueur de chaîne. Dans la suite de ce chapitre, le PEG-8000 et le PEG-20000 sont utilisés. Un autre surfactant couramment utilisé pour la synthèse de nanoparticules et étudié dans cette thèse est le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) [131, 132]. Il est formé d'une chaîne alkyle au bout de laquelle se trouve une partie azotée. Enfin, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) est étudié. Il n'est pas à proprement parler un surfactant, mais se comporte d'une manière

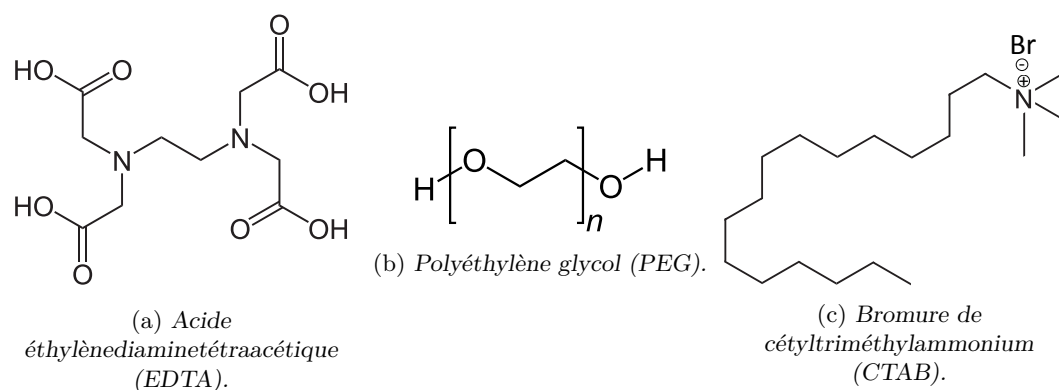


Fig. 1.6 Surfactants utilisés dans l'étude présentée.

similaire en solution. Au lieu de former des micelles, il permet de mieux stabiliser les ions en solution par effet chélate.

Vue d'ensemble des résultats

Les surfactants sont tous introduits dans le milieu réactionnel à concentration fixée de 4 M, avec une concentration en urée de 0,3 M ou 3 M. Un premier recuit à 800 °C pendant 18 h est effectuée pour chacun des échantillons afin d'obtenir un matériau cristallin tout en limitant l'agrégation, comme montré précédemment. Par hypothèse, cette étape permet d'éliminer les surfactants et leurs résidus restants à la surface du matériau. Un recuit supplémentaire haute température est réalisé lorsque celui-ci ne conduit pas à une agrégation sévère des particules. Les diffractogrammes associés à chaque surfactant sont montrés sur la figure 1.7. Les pics principaux de l'oxyde d'yttrium sont présents et montrent que la cristallisation est possible avec la présence de surfactant pendant l'étape de recuit. On note l'apparition d'un pic de diffraction vers 43° et l'intensité anormalement élevée d'un pic à 50° pour l'EDTA qui sont attribués à un artefact de mesure provenant de la préparation expérimentale de la poudre pour la diffraction.

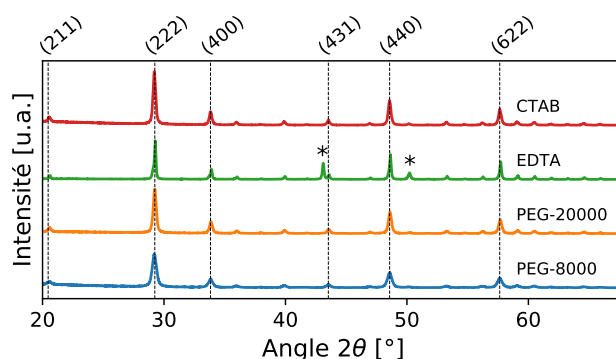


Fig. 1.7 Diffractogrammes après premier recuit des échantillons de synthèse assistée par assemblage de surfactants. L'indexation des pics principaux de Y_2O_3 est indiquée. Les pics anormaux sont marqués d'une étoile.

La microstructure des particules peut être observée par microscopie électronique à transmission (MET, appareil JEOL-JEM-100CXI fonctionnant à 100 kV). Les images de MET sont données sur la figure 1.8. Le diamètre moyen des particules est évalué à partir de ces images MET. Cependant, le faible nombre de particules à compter ne permet pas déterminer précisément la distribution en taille de chaque échantillon. L'ensemble des résultats de taille des particules ainsi que les conditions opératoires sont résumés dans la table 1.2 ci-dessous.

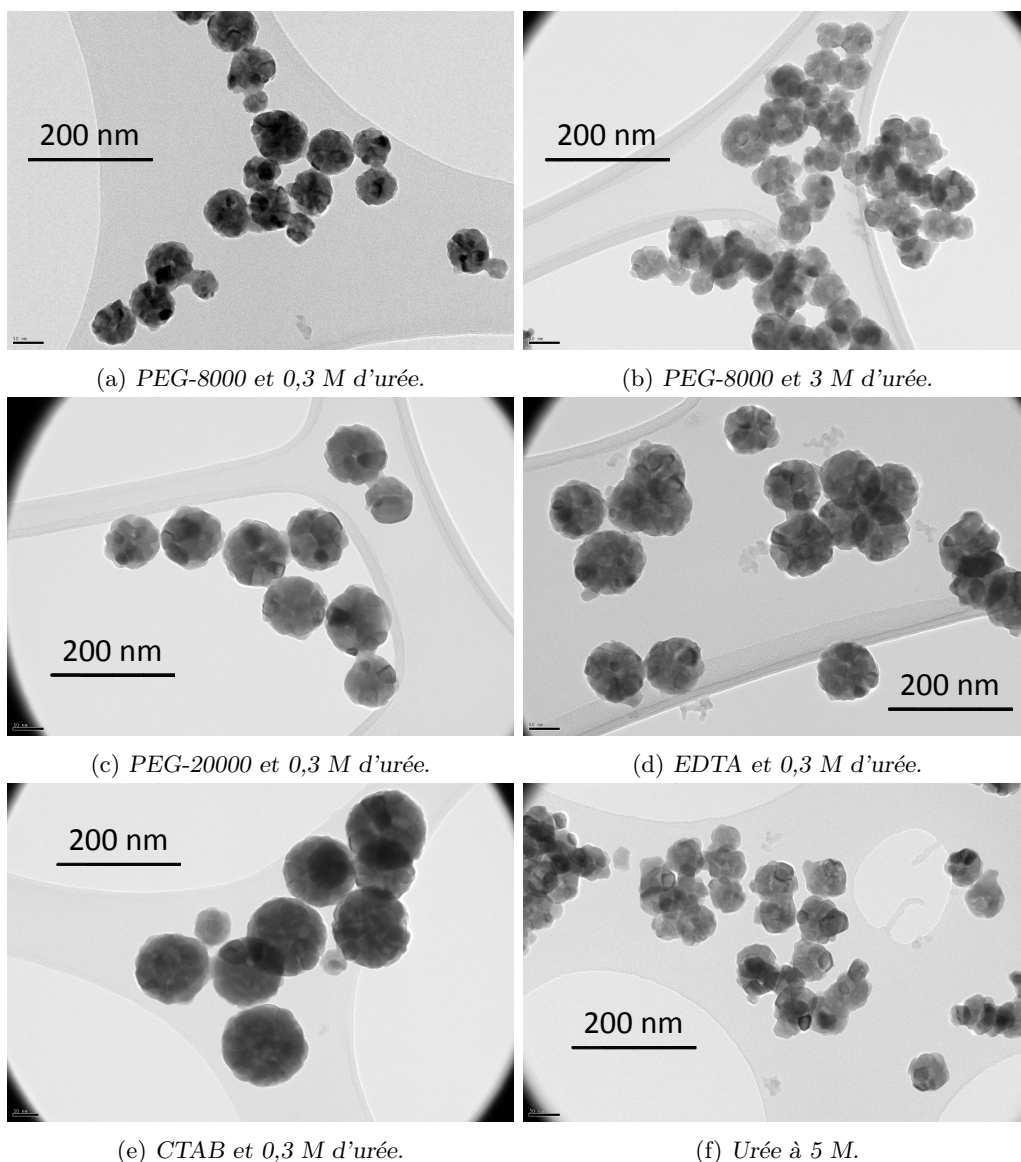


Fig. 1.8 Images MET des microstructures des particules synthétisées à l'aide de surfactants.

La microstructure des particules est conforme à celle observée en l'absence de surfactant, ce qui signifie que ces derniers n'ont d'influence que sur la taille des particules, et

TABLE 1.2 – Résumé des paramètres de l'étude en taille des nanoparticules synthétisées par assistance par assemblage de surfactants.

Surfactant	Urée [M]	Recuit	Diamètre moyen [nm]
CTAB	0,3	800 °C 18 h	164
CTAB	0,3	800 °C 18 h + 1100 °C 6 h	164
EDTA	0,3	800 °C 18 h + 1100 °C 6 h	104
PEG-20000	0,3	800 °C 18 h + 1200 °C 6 h	105
PEG-8000	0,3	800 °C 18 h	76
PEG-8000	3	800 °C 18 h	58
–	5	800 °C 18 h	63

ne modifient ni leur forme, ni leur structure. L'augmentation de la quantité d'urée à 5 M combinée à un recuit à 800 °C permet de limiter l'agrégation sévère déjà observée pour des quantités importantes d'urée et donne des particules dont la taille avoisine les 60 nm. Là où l'utilisation d'une faible quantité d'urée en précipitation homogène donne des nanoparticules d'un diamètre moyen de 500 nm, l'ajout de surfactant comme le PEG-8000, PEG-20000, l'EDTA ou le CTAB permet d'obtenir des tailles inférieure à 200 nm, voire 100 nm dans le cas particulier du PEG-8000. Lorsqu'on augmente la quantité d'urée avec le surfactant PEG-8000, on obtient des particules dont la taille avoisine les 60 nm après un premier recuit. On observe une réduction en taille due à l'augmentation de la quantité d'urée, mais qui est moins significative que lorsqu'il n'y pas de surfactant dans le milieu. En augmentant la taille des chaînes poly-ol avec le PEG-20000, la réduction en taille à concentration égale d'urée est moins importante, conformément aux observations rapportées dans la littérature [129]. Compte tenu de ces résultats, la méthode la plus intéressante pour obtenir les particules les plus petites possible est l'utilisation de PEG-8000 avec une quantité d'urée de 3 M.

Mesure du temps de cohérence des particules

Afin d'évaluer leurs performances optiques initiales en vue d'une utilisation dans des protocoles ou des expériences plus sophistiquées, les échantillons recuits de particules synthétisées avec assistance de surfactants sont examinés avec une expérience d'écho de photons à deux impulsions, qui permet de déterminer le temps de cohérence du matériau. Tous les échantillons sont traités après recuit par un plasma d'oxygène dont l'étude détaillée est réalisée dans le chapitre 2. Ce traitement permet notamment d'augmenter le temps de cohérence des ions europium et de détecter un déclin d'écho de photons dans les particules dont la taille est inférieure à 100 nm. L'ensemble des déclins mesurés est donné figure 1.9.

On constate que tous les déclins d'écho de photons sont exponentiels. Le temps de cohérence est calculé par ajustement exponentiel. Dans l'ensemble, les temps de cohérence des particules sont compris entre 1,5 et 4 μ s avec cette voie de synthèse. Ces résultats pour des tailles de particules de 60 à 100 nm sont très prometteurs. Les différences observées entre les temps de cohérence des échantillons sont par hypothèse imputées principalement à la qualité cristalline du matériau : en l'absence de recuit haute température, la taille

TABLE 1.3 – Temps de cohérence des échantillons de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ selon le surfactant utilisé pour la synthèse.

Surfactant	Recuit	Diamètre moyen [nm]	Temps de cohérence [μs]
CTAB	800 °C 18 h + 1100 °C 6 h	164	1,47
EDTA	800 °C 18 h + 1100 °C 6 h	104	1,64
PEG-20000	800 °C 18 h + 1200 °C 6 h	105	4,01
PEG-8000	800 °C 18 h	58	2,74
Urée 5 M	800 °C 18 h	63	2,87

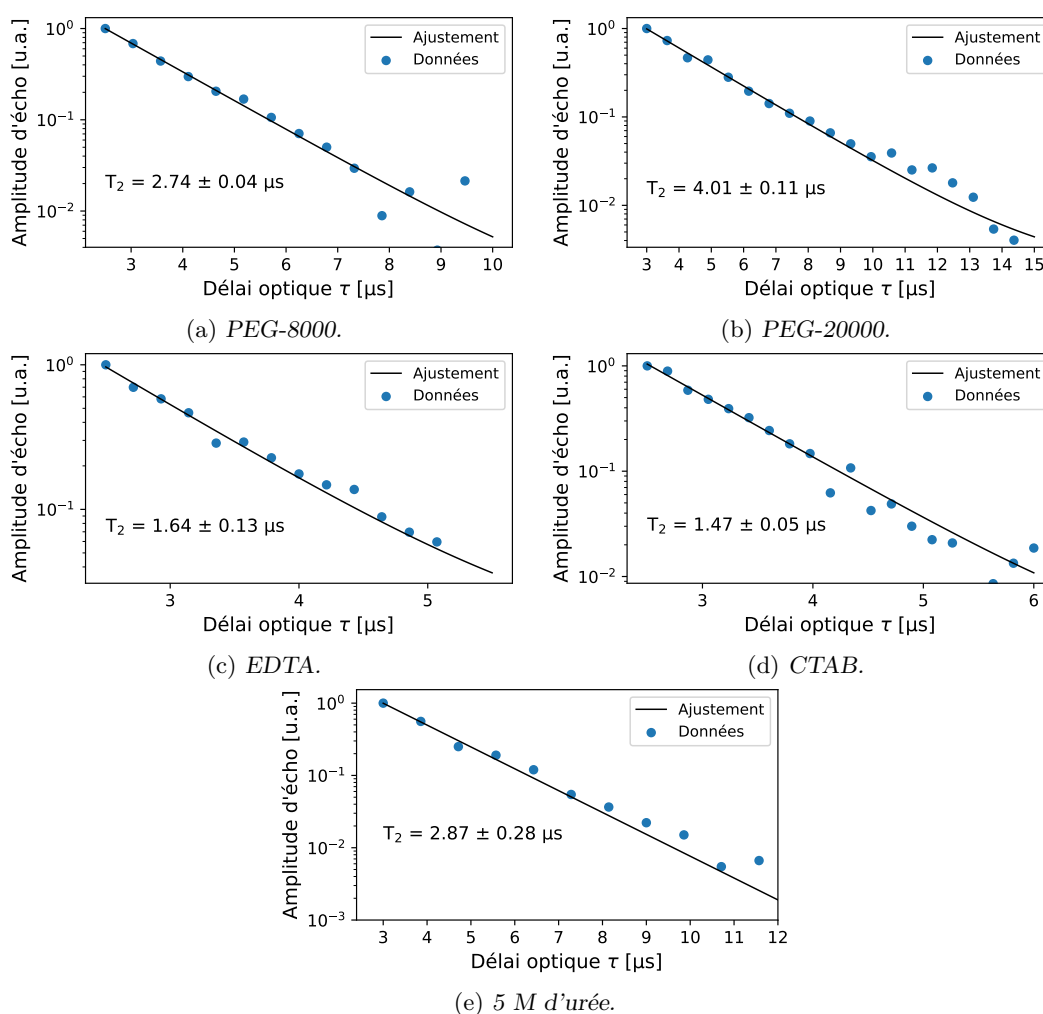


Fig. 1.9 Déclin d'écho de photons pour les échantillons synthétisés avec différents surfactants et 5 M d'urée.

des grains est petite et la concentration de défauts ponctuels peut varier d'un matériau à l'autre.

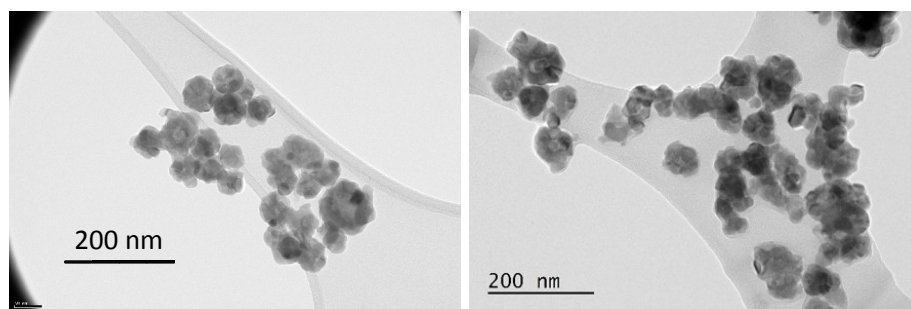
Un résultat remarquable est l'observation d'un signal d'écho pour les particules syn-

thétisées avec une quantité plus grande d'urée (5 M) ou le surfactant PEG-8000, avec un temps de cohérence d'un peu moins de 3 μ s pour des tailles qui avoisinent les 60 nm. L'application d'un traitement plasma a permis la détection d'un écho de photons après un premier recuit à 800 °C et la mesure d'un temps de cohérence sur des particules de 60 nm. Ce résultat a motivé une étude plus approfondie qui est présentée dans le chapitre 2. Dans le cadre du projet NANOQTECH et des demandes des partenaires, ces résultats démontrent la possibilité d'une miniaturisation des matériaux en conservant de bonnes propriétés optiques.

1.2.4 Recuit haute température en plusieurs étapes

Expérimentalement, pour des particules dont la taille est inférieure à 60 nm, il est impossible de réaliser un recuit haute température (assurant une bonne cristallinité) sans agréger les particules. Une façon de limiter l'agrégation lors du recuit est d'effectuer celui-ci en plusieurs étapes. L'hypothèse est la suivante : il s'agit d'effectuer un premier recuit à une température suffisamment basse pour limiter l'agrégation entre les particules amorphes de carbonate d'yttrium, mais suffisamment haute pour déclencher le processus de cristallisation et commencer à former Y_2O_3 . Puis, un second recuit plus haut en température est effectué par la suite ; il permettrait de poursuivre le processus et d'améliorer la cristallinité des particules, sachant que l'agrégation serait limitée par la réactivité plus basse des particules de Y_2O_3 déjà formées. Si l'hypothèse est valide, cette méthode permettrait d'obtenir des particules de bonne qualité cristalline et moins agrégées, dont le temps de cohérence est mesurable.

Échantillon de particules de 60 nm



(a) Premier recuit à 800 °C pendant 18 h. (b) Deuxième recuit à 900 °C pendant 6h.

Fig. 1.10 Clichés MET des particules synthétisées à l'aide de PEG-20000 après les deux premiers recuits.

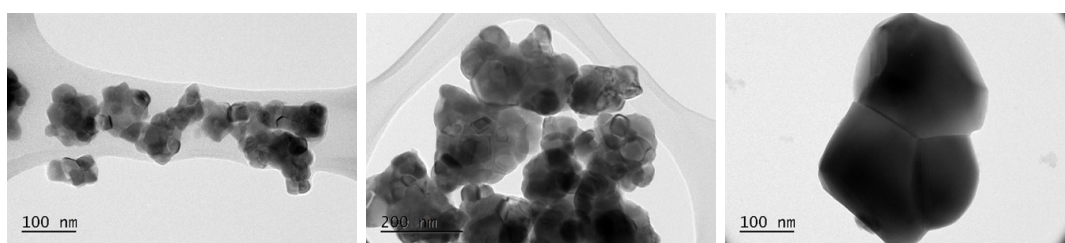
Sur la figure 1.10, les images MET d'un échantillon de particules synthétisées précédemment avec du PEG-8000 et une concentration de 3 M d'urée sont présentées après premier recuit de 18 h à 800 °C, puis après un second recuit de 6 h à 900 °C. On constate sur ces images que les particules après premier recuit sont polycristallines. En diffraction des rayons X, la formule de Scherrer permet d'estimer la taille t_c des domaines cristallins

à l'aide de la largeur à mi-hauteur H d'un pic de diffraction à l'angle θ selon la relation :

$$t_c = \frac{k \cdot \lambda}{(H - s) \cdot \cos \theta} \quad (1.8)$$

avec s la largeur instrumentale de l'appareil, λ la longueur d'onde des rayons X et k un facteur généralement égal à 0,89 [133]. Le calcul de la taille des cristallites donne une valeur d'environ 16 à 22 nm, pour des particules dont la taille moyenne est de ~ 58 nm. Par ailleurs, elles ne sont peu ou pas agrégées après cette étape. Après un second recuit à température plus élevée, on constate que les particules ne sont toujours pas sévèrement agrégées. La mesure de la poudre par diffraction des rayons X donne une taille des domaines cristallins de 22 à 25 nm environ, ce qui montre la croissance de ces domaines au cours de la deuxième étape. Ainsi, on est capable d'augmenter la taille des domaines cristallins, c'est-à-dire d'améliorer la cristallinité des particules, tout en limitant l'agrégation.

Toutefois, en augmentant la température avec des recuits supplémentaires, on tend finalement à augmenter l'agrégation des particules, malgré la réactivité diminuée de Y_2O_3 comparée au carbonate d'yttrium initialement présents. Ainsi, sur la figure 1.11, on constate qu'après le cinquième recuit, les particules sont composées de domaines cristallins agrégés qui ont fait augmenter la taille moyenne des particules dans l'échantillon. Sur le cliché 1.11a on peut voir le début d'agrégation des particules. Sur le cliché 1.11b, les particules forment des agrégats de grande taille. Sur le cliché 1.11c, une particule possède quelques domaines cristallins dont la taille est de l'ordre de 200 nm. Ainsi, en partant de très petites particules, il est difficile de limiter l'agrégation, même avec plusieurs recuits.



(a) Troisième recuit à 1000 °C pendant 6 h. (b) Quatrième recuit à 1100 °C pendant 6 h. (c) Cinquième recuit à 1200 °C pendant 6 h.

Fig. 1.11 Clichés MET des particules synthétisées à l'aide de PEG-8000 après plusieurs recuits.

Échantillon de particules de 100 nm

Un raffinement de la procédure est appliqué à un échantillon de particules synthétisées avec du PEG-20000 et 0.3 M d'urée, de diamètre moyen 104 nm. Le premier recuit est effectuée 6 h à 800 °C puis le second directement à 1200 °C pendant 6 h. Comparée à la procédure précédente, celle-ci permet de limiter l'agrégation initiale en réduisant le temps de recuit à 800 °C, là où un temps long assure une meilleure cristallinité mais augmente la probabilité d'agrégation. Puis, un temps court de recuit à haute température permet d'obtenir une bonne cristallinité tout en évitant les agrégations successives promues par

le nombre d'étape de recuit de la procédure précédente. Ainsi sur la figure 1.12, les clichés MET des particules après premier et deuxième recuit sont présentés. Sur le cliché 1.12a, on constate que les particules sont bien sphériques et polycristalline. De plus, le cliché 1.12b montre qu'elles ne sont pas agrégées.

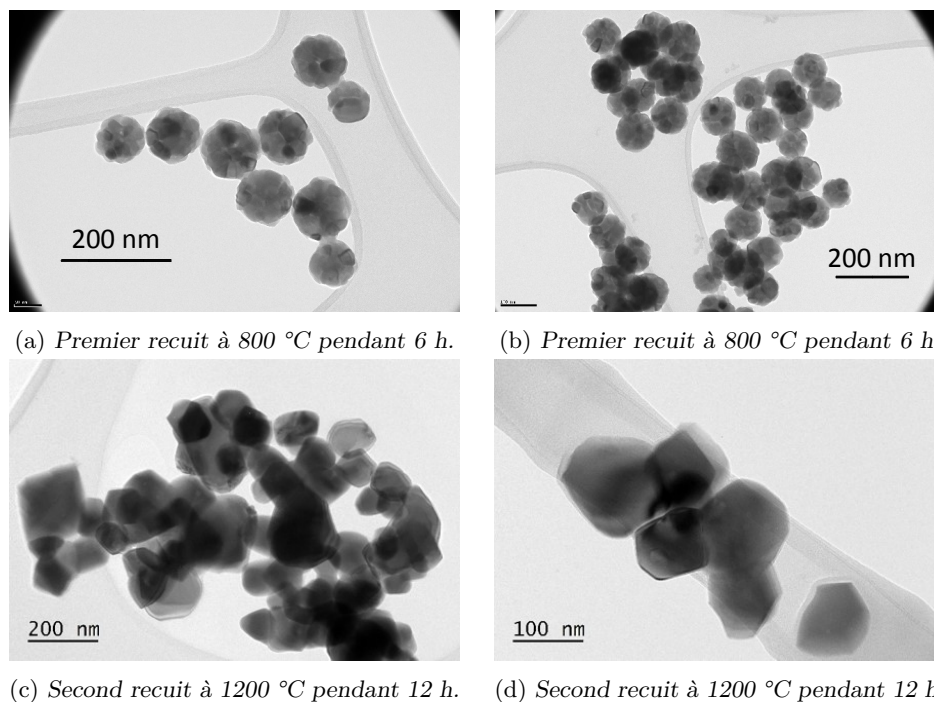


Fig. 1.12 Clichés MET des particules synthétisées avec le PEG-20000 et 0,3 M d'urée.

Après le deuxième recuit, les particules sont amassées en grappe de particules monocristallines. Sur le cliché 1.12c, il est difficile de dire si les particules sont agrégées ou non ; la plupart sont superposées, mais en examinant attentivement le cliché, on constate qu'elles sont formées d'un seul domaine cristallin disjoint des autres particules. Cette observation est confirmée avec le cliché 1.12d qui montre un amas de particules dont les domaines cristallins n'ont pas fusionné. Ainsi, pour les particules de 100 nm de diamètre en moyenne, le recuit en deux étapes permet d'obtenir des particules monocristallines.

Bilan

Fractionner le recuit haute température des nanoparticules de $Y(OH)CO_3:Eu^{3+}$ permet d'obtenir une meilleure cristallinité par rapport à un recuit haute température unique. Le cas des cinq recuits successifs en augmentant de 100 °C la température de recuit à chaque fois montre qu'il est possible de faire croître efficacement les cristallites, en constatant toutefois que les particules finissent par s'agréger à haute température à cause de leur taille. Ainsi, pour les particules de petite taille (notamment < 100nm), la température de recuit doit rester en deçà de 1000 °C pour éviter l'agrégation systématique à température plus élevée. Dans ces conditions, la méthode présentée permet difficilement d'améliorer la qualité cristalline sans agrégation.

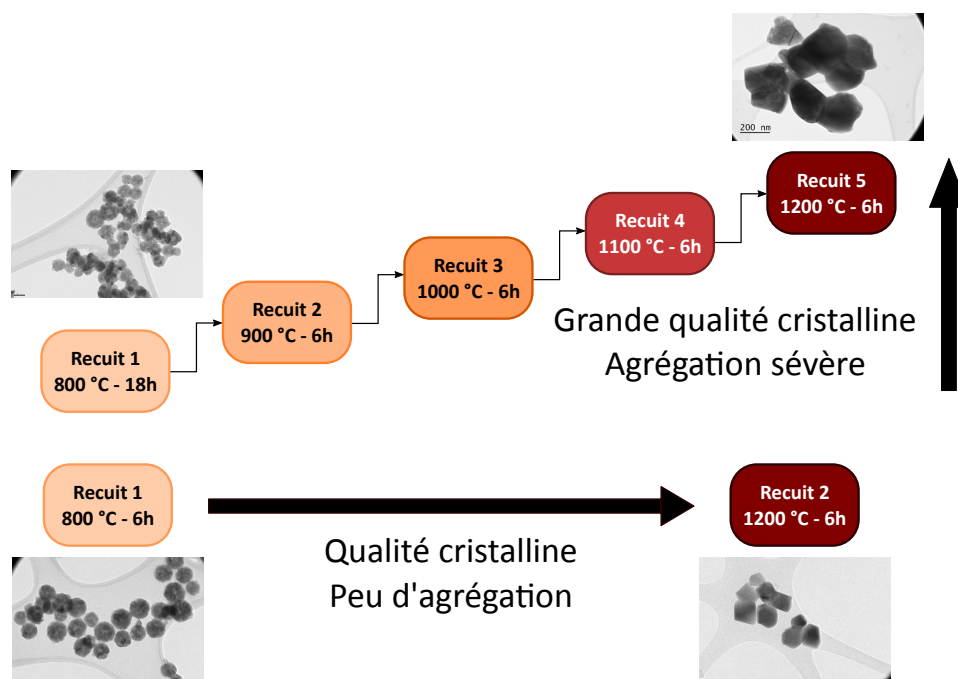


Fig. 1.13 Schéma de principe et résultats principaux du recuit fractionné des nanoparticules.

Dans l'ensemble, le fractionnement du recuit en deux étapes représente à nos yeux le moyen le plus simple et efficace pour limiter l'agrégation des petites particules tout en améliorant la qualité des cristallites. Il permet en deux étapes d'obtenir Y_2O_3 avec de bonnes performances optiques et des nanocristaux comportant un seul domaine cristallin, des avantages clés pour l'application de ces matériaux dans les micro-cavités optiques. Ces mesures préliminaires seront approfondies pour déterminer plus précisément les conditions optimales d'obtention de particules petites, monocristallines et peu agrégées et ces premiers travaux serviront à la synthèse de particules étudiées par la suite dans les chapitres 2, 3 et 5 de cette thèse.

1.3 Réduction contrôlée en taille par gravure chimique

1.3.1 Principe

Une façon de réduire la taille des matériaux est d'agir directement après leur synthèse en attaquant chimiquement leur surface. La gravure est un procédé de micro-fabrication qui permet d'enlever une couche à la surface d'un matériau. Ce procédé permet la fabrication de guides optiques, de canaux en microfluidique, ou de circuits imprimés. En général, un matériau est protégé par un masque puis la gravure consiste à dissoudre tout ce qui n'est pas protégé par le masque afin d'obtenir la microstructure désirée. La gravure en milieu humique utilise un agent de gravure en phase liquide. La gravure par plasma est à ce titre appelé gravure en milieu sec. L'acide fluorhydrique est par exemple utilisé dans la préparation de couches minces pour nettoyer les oxydes et préparer la surface de

microstructures.

1.3.2 Caractérisation structurale des particules gravées

Méthodes

Les particules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sont synthétisées par précipitation homogène selon la méthode présentée dans la sous-section 1.2.2 puis sont calcinées à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 h. L'agent de gravure chimique est l'acide acétique glacial CH_3COOH à concentration 100% en masse. Cet acide faible a déjà été utilisé pour graver chimiquement des couches minces de semi-conducteurs avec des concentrations variant de 20% en masse à 68% en masse [134]. L'acide nitrique a aussi été testé dans un premier temps, mais en tant qu'acide fort, la dissolution des particules était trop rapide pour être suivie précisément, et il n'a donc pas été retenu pour des expériences plus approfondies.

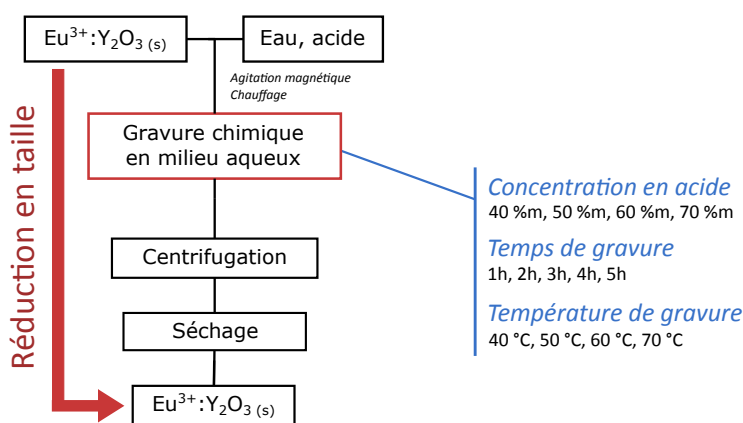


Fig. 1.14 Schéma récapitulatif des paramètres étudiés et du procédé de gravure chimique en milieu aqueux.

À partir d'acide acétique glacial et d'eau déminéralisée, une solution d'acide est mélangée à une quantité de nanoparticules de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. Un bain-marie permet d'assurer une homogénéité de la température dans le milieu réactionnel qui est placé sous agitation magnétique. Après gravure chimique, les particules sont récupérées par centrifugation, rincées plusieurs fois à l'eau déminéralisée puis à l'éthanol afin d'éliminer les produits indésirables. Les particules gravées sont séchées à l'étuve à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h. Un traitement à base de plasma d'oxygène est réalisé sur ces particules après gravure (cf. section 2.2). Comme précédemment, ce traitement permet d'augmenter le temps de cohérence et de faciliter la détection de signal cohérent dans les particules dont la taille moyenne est inférieure à 100 nm. Le temps de gravure, la température et la concentration massique d'acide acétique sont étudiés. Tous les paramètres et les étapes de ce procédé sont résumés sur le schéma figure 1.14.

Pour les expériences d'imagerie, les particules sont dispersées par enduction centrifuge (*spin coating*) sur des wafers de silicium avant d'être examinées par microscopie électronique à balayage. Les clichés MEB permettent de compter les nanoparticules à l'aide du logiciel Image J et d'évaluer leur taille. Ici, un minimum de 300 particules est compté et mesuré pour évaluer la distribution en taille. Une petite quantité de particules récupérée

est aussi analysée par diffraction des rayons X avec un faisceau incident monochromatique de germanium.

Influence du temps de gravure

Les particules initialement synthétisées ont un diamètre moyen de 450 ± 56 nm. Dans cette expérience, une quantité déterminée de poudre est mise en solution aqueuse à température contrôlée fixe $T = 50$ °C sous agitation pendant un temps donné. Une solution d'acide acétique à 50% en masse est ajoutée pour démarrer le processus de gravure. La solution de nanoparticules pendant gravure a un aspect trouble blanchâtre. Après 6 h, la solution obtenue est claire, indiquant la dissolution totale des particules initialement présentes. La distribution en taille est déterminée d'après les clichés MEB présentés figure 1.15 et les résultats sont résumés dans la table 1.4.

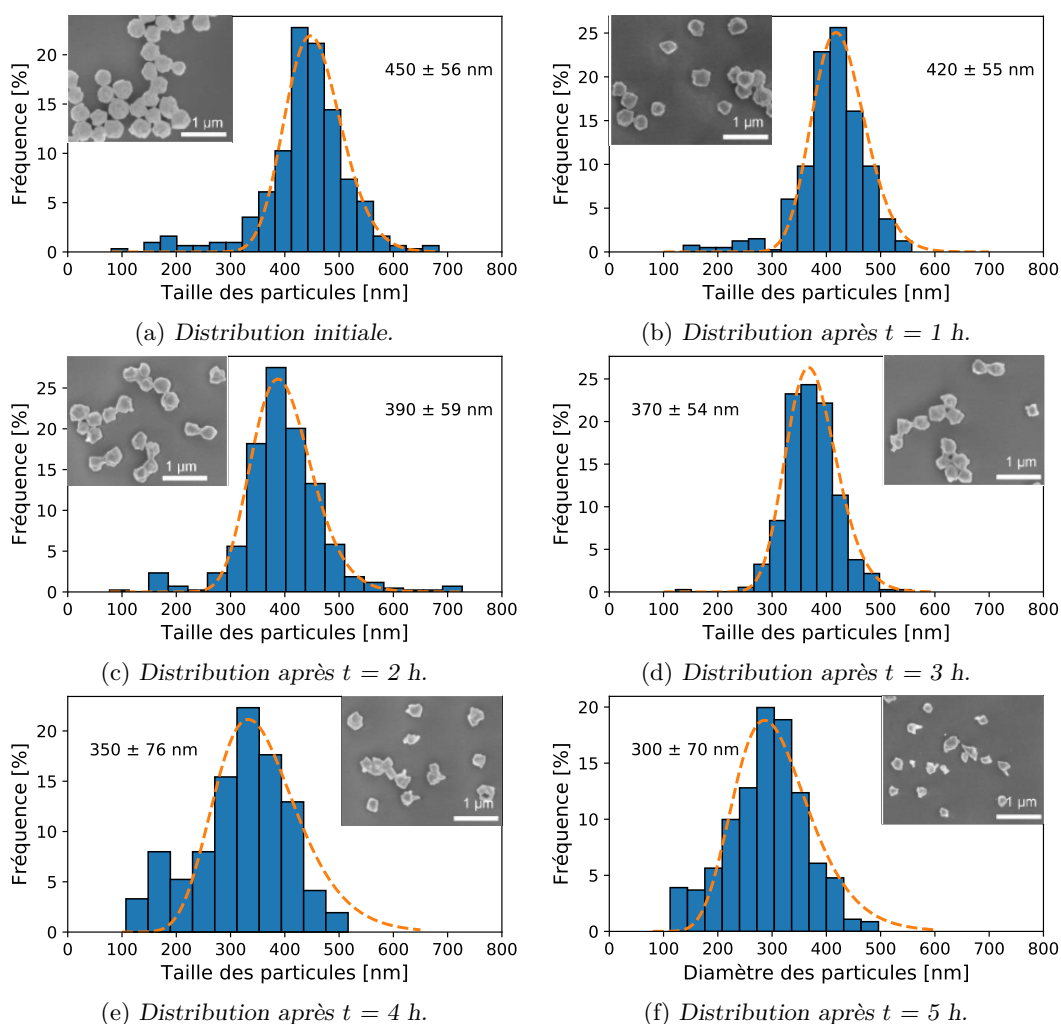


Fig. 1.15 Dispersion en taille des nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ selon le temps de gravure chimique. Un cliché MEB permet d'observer la forme des particules.

Dans ce tableau, les mesures de masse sont obtenues par pesée à la balance avant et

TABLE 1.4 – Résumé des mesures de taille des nanoparticules en fonction du temps de gravure chimique.

Temps [h]	Masse initiale [mg]	Masse finale [mg]	Perte en masse [%]	Diamètre moyen [nm]
0	–	–	0	450 ± 56
1	54	21,4	60,4	420 ± 55
2	50,3	14,1	71,9	390 ± 59
3	53,4	9,4	82,4	370 ± 54
4	52,7	6,4	87,8	350 ± 76
5	55,5	< 5	> 96	300 ± 70

après gravure. Pour un temps de gravure de 1 h, on constate que plus de la moitié des particules ont déjà été dissoutes par le processus. Après 5 h, c'est quasiment la totalité de l'échantillon qui a été dissout, alors que la taille moyenne des particules reste de 300 nm. L'évolution sur cette période est linéaire mais semble suggérer qu'aux temps courts, le processus de gravure fait diminuer très rapidement la masse puisque 60 % de la masse est perdue dans la première heure, alors que seulement 10 % sont perdus dans l'heure suivante.

Lorsqu'on passe à l'analyse des clichés MEB et des distributions, l'augmentation du temps de gravure fait effectivement diminuer le diamètre moyen des nanoparticules et modifie leur forme. Des bords anguleux et des facettes apparaissent à mesure que la taille diminue. La distribution en taille reste comparable à la distribution initiale, même si un léger élargissement est observé à partir de 4 h de temps de gravure.

Influence de la température de gravure

Pour ces expériences, le temps de gravure est maintenue à 2 h avec une concentration d'acide acétique de 50% en masse. Les températures de gravure s'étalent de 40 à 70 °C et l'échantillon initial a toujours un diamètre moyen de particule de 450 ± 57 nm. L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau 1.5.

TABLE 1.5 – Résumé des mesures de taille des nanoparticules en fonction de la température de gravure chimique.

Température [°C]	Masse initiale [mg]	Masse finale [mg]	Perte en masse [%]	Diamètre moyen [nm]
40	52,2	26,4	49,4	434 ± 58
50	50,3	14,1	71,9	390 ± 59
60	54,7	3,2	94,1	341 ± 88
70	53,4	traces	> 99	236 ± 62

Lorsqu'on augmente la température, on constate que le processus de gravure à temps fixé conduit à des particules de plus en plus petites. Tout comme avec un temps de gravure plus long, le processus est plus efficace. Cela est cohérent avec une activation thermique du mécanisme de réaction et une augmentation de la réactivité à haute température. Pour l'expérience à 70 °C, il n'y avait pas suffisamment de particules pour effectuer

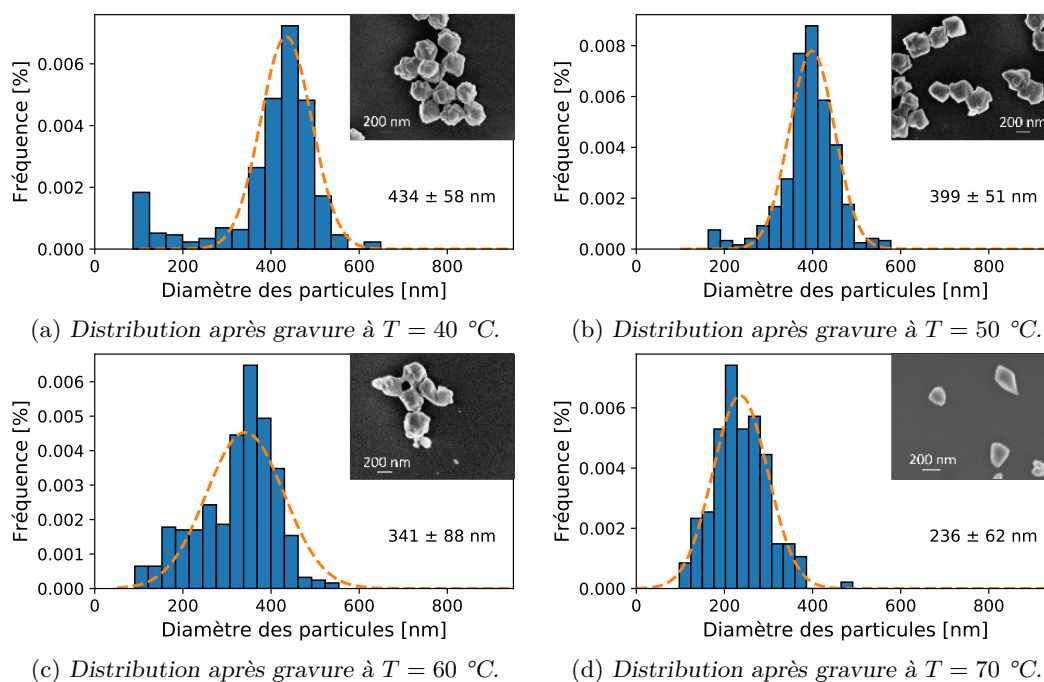


Fig. 1.16 Dispersion en taille des nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ selon la température de gravure chimique. Un cliché MEB permet de d'observer la forme des particules.

une pesée, mais suffisamment pour qu'elles soient observées en microscopie électronique à balayage. Les distributions en taille et les clichés MEB sont présentés figure 1.16. Avec une augmentation de la température, on peut observer des facettes et des bords irréguliers sur certaines particules ainsi que des particules constituées d'une seule cristallite. Les distributions en taille ne varient pas significativement avec la température. La distribution large observée pour la température de 60 °C correspond à une présence plus importante de petites particules. De la même manière, on peut constater pour les température de 40 et 50 °C une quantité plus importante de particules dont le diamètre est inférieur à 150 nm alors même que la majeure partie suit une distribution gaussienne centrée sur une taille de particule plus importante. Sur les clichés MEB, ces particules semblent provenir de cristallites uniques, détachées des particules polycristallines.

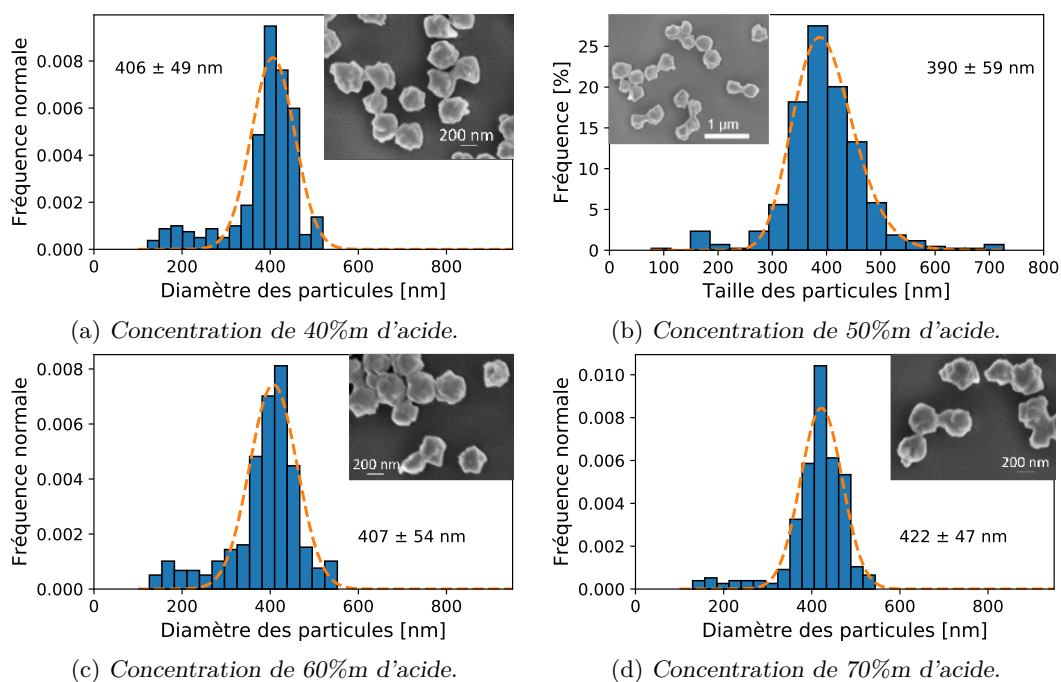
Influence de la concentration en acide

Dans les expériences suivantes, la température est maintenue à 50 °C et le temps de gravure est de 2 h. Différentes solutions d'acide acétique de concentration massique de 40 à 70% sont ajoutées chacune à une solution contenant l'échantillon initial. L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau 1.6.

Aucune variation de taille ni de perte en masse n'est observée lorsque la concentration massive en acide est augmentée. Ainsi, on peut conclure que le mécanisme de gravure n'est pas limité par l'acide acétique dans cette échelle de concentration massique. Les clichés MEB avec les distributions en taille des particules présentés figure 1.17 permettent de confirmer qu'aucune modification significative n'est observable du côté de la forme des

TABLE 1.6 – Résumé des mesures de taille des nanoparticules en fonction de la température de gravure chimique.

Concentration massique en acide [%]	Masse initiale [mg]	Masse finale [mg]	Perte en masse [%]	Diamètre moyen [nm]
40	51,6	15,9	69,2	406 ± 49
50	50,3	14,1	71,9	390 ± 59
60	52,8	14,1	73,3	407 ± 54
70	55,1	20,1	63,5	422 ± 47

Fig. 1.17 Dispersion en taille des nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ selon la concentration massique d'acide acétique. Un cliché MEB permet d'observer la forme des particules.

particules et de leur distribution en taille.

Bilan

Les résultats présentés ci-dessus permettent d'avoir une première idée de la cinétique du mécanisme de gravure ainsi que de sa nature. La perte en masse observée dans les expériences en température et en temps montre qu'il y a une stabilisation de l'effet après une gravure rapide et importante durant les premières minutes du processus. Pour en savoir plus, d'autres caractérisations ont été réalisées.

1.3.3 Vers une élucidation du mécanisme de gravure

Conformément à la réduction progressive en taille observée sur les clichés MEB pour les différentes expériences précédentes, un modèle simple peut être développé, en sup-

posant que le mécanisme conduise à une réduction uniforme et progressive de la taille des particules. On suppose que les nanoparticules sont parfaitement sphériques et que le nombre total de particules reste le même avant et après gravure. La masse d'une particule est donnée par :

$$m = \rho V = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1.9)$$

avec V le volume de la particule, r son rayon et ρ la masse volumique de Y_2O_3 . Après un temps de gravure t , le rayon des particules diminue d'une valeur r_0 vers une valeur r_e et la différence de masse associée Δm peut être exprimée comme :

$$\Delta m = \rho \Delta V = \rho \frac{4}{3} \pi (r_0^3 - r_e^3) \quad (1.10)$$

La perte en masse relative par particule dépend alors seulement des rayons initiaux et finaux des particules :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{r_0^3 - r_e^3}{r_0^3} \quad (1.11)$$

Si on considère un ensemble de particules de masse totale M comme la somme des masses de toutes les particules et une distribution des rayons initiaux et finaux après gravure, l'équation précédente se transforme en :

$$\frac{\Delta M}{M_0} = \frac{\sum_i (m_{0,i} - m_{e,i})}{\sum_i m_{0,i}} = \frac{\sum_i (r_{0,i}^3 - r_{e,i}^3)}{\sum_i r_{0,i}^3} \quad (1.12)$$

Pour aller plus loin, une méthode de spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (*Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, ICP-AES, voir [135, 136, 137] pour des exemples) permet de déterminer la perte en masse des particules en fonction du temps de réaction. La méthode consiste à mesurer la concentration en yttrium dans la solution acide de gravure, une fois que les particules restantes ont été enlevées de la solution. On suppose que l'ensemble du signal provient de complexe aqueux d'yttrium. Les résultats de cette méthode sont présentés figure 1.18 et permettent la comparaison avec le modèle présenté plus-haut.

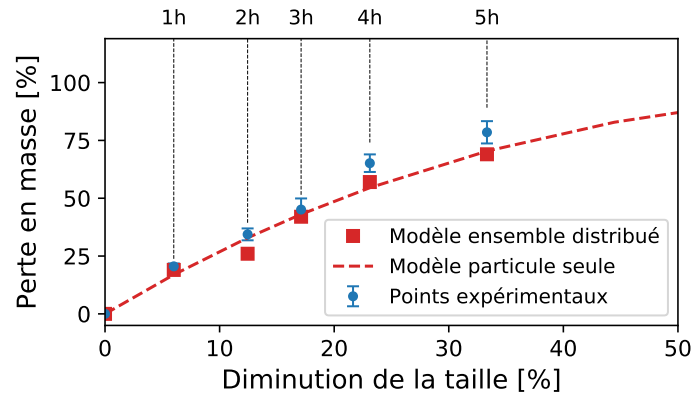


Fig. 1.18 Perte relative de masse par gravure chimique en fonction de la diminution relative de taille.

Comme montré sur la figure 1.18, la perte en masse mesurée par ICP-AES suit une tendance bien décrite par les équations 1.11 et 1.12 avec une légère déviation au modèle pour les temps de gravure plus longs, qui est à relier avec l'augmentation de la distribution en taille des particules. Le modèle présenté ci-dessus permet de quantifier la perte en masse mais n'élucide pas le mécanisme de gravure chimique responsable de cette perte.

Évolution de la morphologie des particules

La réduction progressive et uniforme des particules en terme de perte de volume ne correspond cependant pas aux résultats des clichés MEB présentés sur la figure 1.15. En effet, les particules initiales sont polycristallines, c'est-à-dire qu'une particule consiste en un ensemble de plusieurs domaines cristallins orientés aléatoirement qui sont soudés par des joints de grain. La taille de ces grains cristallins peut être calculée en utilisant l'équation de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur des pics mesurés par diffractions des rayons X (*cf.* sous-section 1.2.4). Ici, elle est calculée pour quatre pics de diffraction entre 100 et 120 nm pour l'échantillon de particules initiales. Pour des particules ayant subi une gravure chimique, la taille de ces grains n'est pas modifiée significativement. La largeur du pic de diffraction (440) normalisé pour l'échantillon initial (450 nm) et un échantillon gravé chimiquement (150 nm) est identique, alors qu'une réduction uniforme en taille devraient réduire de la même façon les grains cristallins.

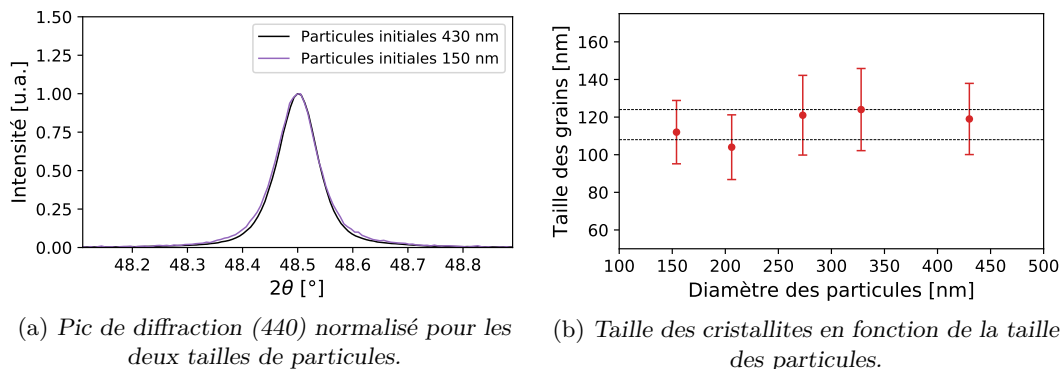


Fig. 1.19 Comparaison de la taille des cristallites par diffraction des rayons X.

Cette observation est appuyée par les mesures de ce pic de diffraction pour plusieurs échantillons. En moyenne, la taille des grains varie peu pour des tailles comprises entre 150 et 450 nm. Elle est en moyenne de 120 nm. Ce résultat contredit le modèle précédent de réduction progressive de la taille des particules, puisque la taille des cristallites ne varie pas. Une hypothèse pour expliquer ces résultats réside dans la nature de la réaction avec l'acide. Il est possible que l'acide attaque préférentiellement les joints de grains plutôt que les grains eux-mêmes, qui sont par nature plus réactifs à cause du désordre atomique plus important (l'effet est par exemple bien connu pour les alliages métalliques [138]). Cette préférence peut conduire au détachement de grains de la particule polycristalline, un mécanisme qui a déjà été observé pour des couches minces de silicium polycristallin [139]. La perte en masse modélisée serait alors due aux grains détachés qui sont dissous par l'acide en un temps relativement court.

Pour vérifier cette hypothèse, des mesures de MET ont été réalisées puisqu'elles permettent une meilleure résolution de la structure nanométrique des particules. Des clichés MET sont présentés figure 1.20 et les flèches rouges indiquent les zones de détachement.

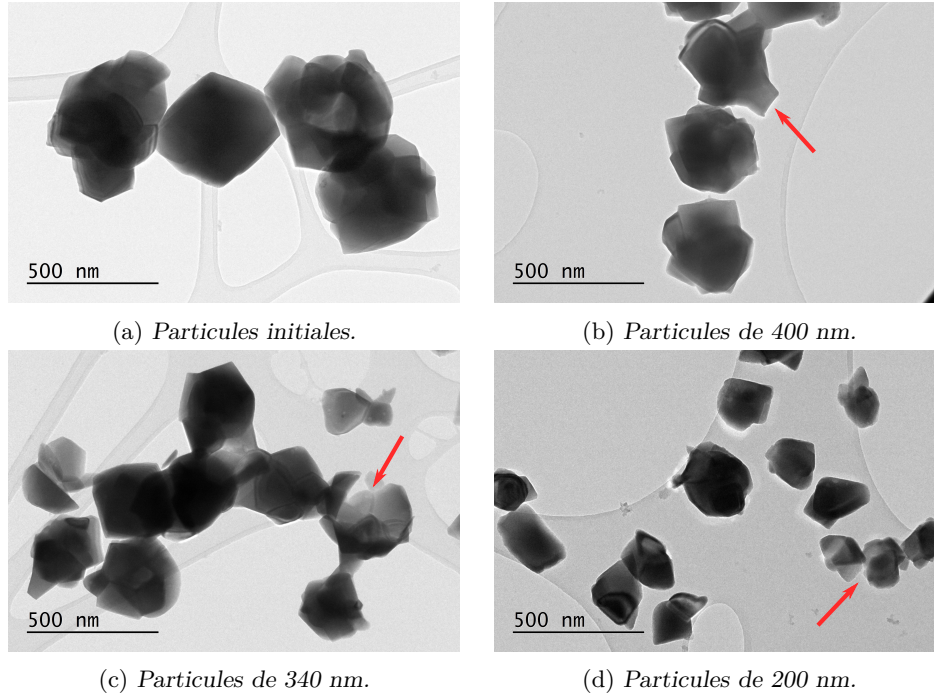


Fig. 1.20 Clichés MET des particules selon l'avancée du processus de gravure chimique. Les flèches rouges indiquent des zones de détachement.

Comme on peut le constater sur le cliché a), les particules de 450 nm sont effectivement polycristallines et montrent quelques bords anguleux. Après un temps et une température de gravure qui mènent à des particules de 400 nm, il apparaît sur certaines particules des bords très anguleux qui correspondent à des cristallites. En descendant encore en taille sur le cliché c) pour une taille de 350 nm, on peut trouver des particules où il semble manquer un grain : un trou est présent et la particule a une forme de coquille. À mesure que les particules diminuent en taille, on constate que les bords sont de plus en plus anguleux et certaines particules ne sont plus formées que de quelques grains cristallins. Cette évolution présentée figure 1.20 est ainsi en accord avec l'hypothèse formulée précédemment, ainsi que les observations faites sur la figure 1.16 qui montrait la présence plus élevée de petites particules à mesure que le processus de gravure avance.

Ainsi, à partir de ces observations, on peut raffiner le modèle de réduction en taille, en prenant en compte la nature polycristalline des particules. Via la mesure du pic de diffraction figure 1.19, on peut estimer la taille moyenne des cristallites à 116 ± 8 nm. Au lieu de partir des particules, on part maintenant des cristallites. Considérant n_g comme le nombre de grains et V_g son volume, la masse d'une particule devient :

$$m = n_g \times \rho V_g = n_g \times \rho \frac{4}{3} \pi r_g^3 \quad (1.13)$$

et la perte de masse relative s'exprime comme :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{n_0 - n_e}{n_0} \quad (1.14)$$

où n_0 est le nombre de grains dans la particule initiale et n_e dans la particule gravée. À partir de l'équation précédente, le nombre de grains perdus ($n_0 - n_e$), c'est-à-dire détachés puis totalement dissous, peut être estimé comme une fonction du temps de gravure à partir de la perte de masse expérimentale mesurée par ICP-AES sur la figure 1.18. À partir des données précédentes de l'étude en temps et en température, on peut déterminer la cinétique du mécanisme.

Cinétique de gravure

En utilisant les résultats d'ICP, on peut tracer le volume perdu des particules comme fonction du temps de gravure dans un premier temps. Cette mesure donne accès à un taux de gravure linéaire estimé à $7,6 \cdot 10^6 \text{ nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour une température de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. En utilisant ce taux, on peut simuler le diamètre des particules en fonction du temps de gravure. Ces résultats sont présentés sur la figure 1.21.

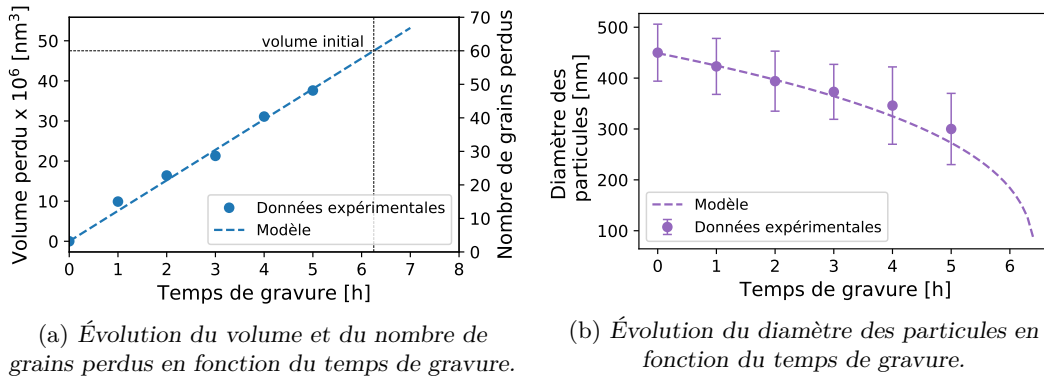


Fig. 1.21 Détermination du taux de gravure en fonction du temps.

Ces résultats sont cohérents avec les observations expérimentales précédentes ; avec le taux ajusté, on s'attend à ce qu'une particule de 450 nm soit totalement dissoute en 6,5 h, ce qui a effectivement été observé puisque aucune particule n'a pu être collectée après 6 h de gravure. Le taux implique par ailleurs que les grains soient dissous en moins de 7 minutes, ce qui contribue à la perte en masse rapide après détachement du grain de la particule polycristalline.

La dépendance en température du taux de gravure $R(T)$ a été déterminée de la même manière à partir des résultats expérimentaux de réduction de taille en fonction de la température de réaction à temps de gravure fixé. Le taux est estimé analytiquement à :

$$R(T) = \frac{4}{3}\pi \frac{r_0^3 - r_{e,T}^3}{t} \quad (1.15)$$

où t a été fixé à 2 heures, $r_0 = 225 \text{ nm}$ et $r_{e,T}$ est le rayon moyen des particules gravées obtenues selon différentes températures de gravure. Le modèle utilisé pour ajuster les

données est une statistique de Boltzmann de sorte que le taux s'écrit :

$$R(T) \propto \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (1.16)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et E_A une énergie d'activation. À l'aide de l'ajustement réalisé sur les données présentées 1.22, l'énergie d'activation du processus de gravure est évaluée à 0,52 eV soit $50,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est typiquement en accord avec des énergies d'activations trouvées pour des processus de réaction de gravure chimique en milieu aqueux par la soude sur le silicium qui varient de 0,53 eV à 0,62 eV selon le plan cristallin considéré [140].

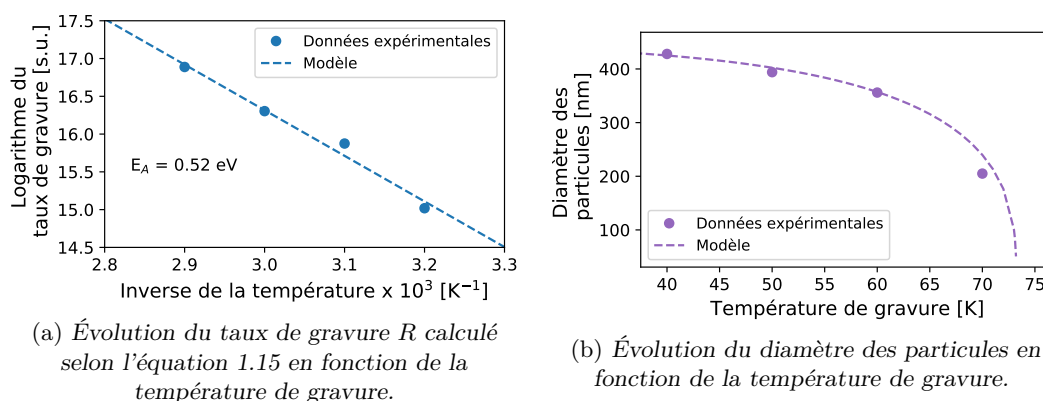


Fig. 1.22 Détermination de l'énergie d'activation de gravure en fonction de la température.

En conclusion, il a été démontré qu'un contrôle du processus de réduction en taille par gravure chimique est possible en ajustant le temps de gravure et la température. Des particules plus petites que 150 nm pourraient être obtenues par ce procédé en optimisant ces paramètres.

1.3.4 Propriétés optiques des particules

Conformément aux besoins du projet NANOQTECH, il est nécessaire d'avoir des petites particules aux bonnes propriétés optiques. Dans cette partie, on s'intéresse à l'influence du processus de gravure chimique sur les propriétés optiques des nanoparticules. Les méthodes expérimentales de mesure de la largeur inhomogène et du temps de cohérence sont données en annexe A.

Largeur inhomogène

Les largeurs inhomogènes des échantillons initiaux et finaux ont été mesurées. Les particules initiales de 450 nm montrent une largeur inhomogène de 11 GHz, une valeur attendue pour des particules recuites à 1200 °C et en accord avec les résultats précédents ainsi que ce qui a été reporté dans des travaux précédents [141]. Cependant, après gravure chimique, un élargissement clair est observé dans tous les échantillons mesurés. Un exemple de comparaison entre un échantillon initial et un échantillon gravé est montré figure 1.23.

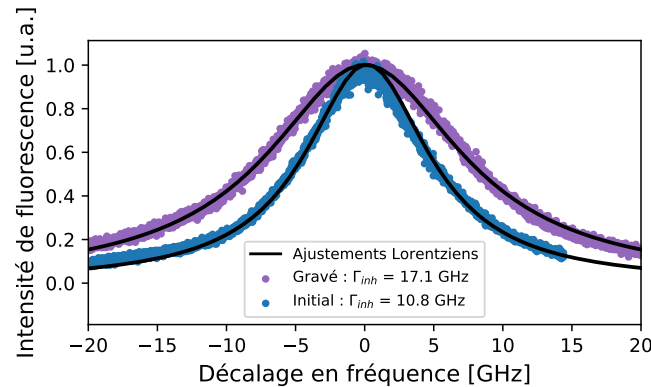


Fig. 1.23 Élargissement inhomogène après gravure chimique. Les particules passent d'une taille moyenne de 450 nm à une taille de 200 nm. Les largeurs sont estimées par ajustement Lorentzien. L'origine des fréquences est à 516 099 GHz.

Les deux profils de largeurs sont lorentziens, ce qui montre que la source d'élargissement inhomogène sont les défauts ponctuels [33]. Dans les particules non gravées, la largeur inhomogène est dominée par les ions europium eux-mêmes, puisqu'une variation du taux de dopage en ions europium pour un même matériau fait varier significativement la largeur inhomogène du système et montre que le taux de défauts est généralement bas dans ces matériaux [141]. La substitution d'ions yttrium par les ions europium induit des contraintes importantes sur le réseau cristallin en raison de leur différence de rayon atomique ($r_{\text{Eu}} = 0,950 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Y}} = 0,892 \text{ \AA}$ [142]). D'après le mécanisme proposé plus haut, on ne s'attend pas à changer les cristallites durant le processus de gravure et donc aucune modification des contraintes sur les grains n'est attendue. L'augmentation de la largeur inhomogène peut alors être due à l'augmentation des défauts ponctuels à la surface des cristallites, qui sont le plus exposés à l'attaque acide de la gravure chimique.

Largeur homogène

Pour déterminer l'effet de la gravure chimique sur les propriétés optiques cohérentes des particules, le temps de cohérence a été mesuré pour plusieurs échantillons en partant de deux échantillons initiaux de 430 nm synthétisés en même temps, jusqu'à l'échantillon possédant les particules de plus petites taille de 150 nm après gravure. Tous les échantillons sont traités par plasma d'oxygène. Les déclins obtenus pour les échantillons de 430 nm et de 150 nm sont présentés sur la figure 1.24 et peuvent être ajustés selon un modèle exponentiel. Ce comportement est attendu puisqu'il a déjà été observé dans d'autres nanocristaux [74]. Les largeurs homogènes de tous les échantillons sont résumées dans le tableau 1.7. L'incertitude est évaluée par mesure de la déviation standard sur plusieurs mesures répétées.

Pour tous les échantillons mesurés, la largeur homogène est inférieure à 100 kHz. Aucune corrélation significative n'est observé entre la taille des nanoparticules (ou la taille des cristallites, qui ne varie pas, cf. figure 1.19b) et le temps de cohérence. Néanmoins, pour tous les échantillons mesurés après gravure chimique de l'échantillon de diamètre moyen 430 nm, la largeur homogène augmente. L'élargissement après gravure est compris

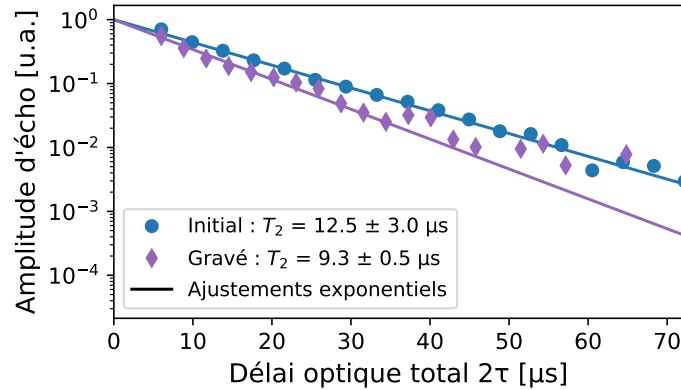


Fig. 1.24 Déclins d'écho de photons mesurés à 1,4 K pour les échantillons de taille moyenne 430 nm et 150 nm.

TABLE 1.7 – Résumé des mesures de largeurs homogènes pour différentes taille de particules gravées. La barre verticale sépare les deux échantillons initiaux différents.

Diamètre moyen [nm]	Temps de cohérence [μ s]	Largeur homogène Γ_{hom} [kHz]
430	$12,5 \pm 3,0$	$25,5 \pm 6,1$
150	$9,3 \pm 0,5$	$34,2 \pm 2$
360	$6,7 \pm 1,2$	$47,5 \pm 8,5$
330	$5,1 \pm 0,4$	$62,5 \pm 4,6$
270	$9,6 \pm 2,1$	$33,2 \pm 7,4$

entre 10 et 40 kHz. La largeur homogène est une propriété très sensible aux fluctuations des champs électriques et magnétiques locaux dans les matériaux. Une hypothèse est que les légères variations structurales engendrées par la modification de la surface des matériaux suite à la gravure chimique peuvent expliquer les variations observées de largeur homogène pour différentes tailles d'échantillons. Une autre hypothèse fait écho à l'étude de nanoparticules de 400 nm, dont la diminution du temps de cohérence par rapport au cristal massif serait expliqué en majeure partie par la présence de charge à la surface du matériau [76]. La gravure chimique par attaque acide peut augmenter la quantité de liaisons pendantes à la surface du matériau, qui peuvent alors conduire davantage de charges, et expliquer l'augmentation de la largeur homogène. Cette hypothèse de charges de surface est rediscutée en regard du traitement par plasma d'oxygène (*cf.* section 2.2) employé dans ce chapitre et étudié de manière plus approfondie dans le chapitre suivant. Cette étude permettra une discussion sur la relation structure – propriété du matériau.

1.3.5 Conclusion

L'ensemble des résultats montre que la gravure chimique en milieu aqueux peut s'avérer utile pour préserver les propriétés optiques cohérentes de nanoparticules tout en réduisant leur taille de façon contrôlée. Il est possible de graver des particules de taille initiale de 400 – 500 nm jusqu'à des taille de 150 nm avec des distributions en taille étroite, une bonne dispersion et sans changement apparent de taille des cristallites, en ajustant des

paramètres comme le temps de gravure ou la température.

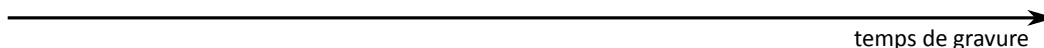


Fig. 1.25 Schéma récapitulatif du mécanisme de gravure chimique; **I** Particule polycristalline initiale; **II** Détachement d'un grain par attaque acide; **III** Dissolution du premier grain puis détachement d'un second grain; **IV** Particule finale de taille réduite.

À l'aide de la caractérisation structurale et de techniques d'imagerie des particules, le mécanisme de gravure chimique suivant est proposé : l'acide acétique attaque en priorité les joints de grains et tend à détacher progressivement les cristallites des particules polycristallines qui sont alors rapidement dissoutes en milieu aqueux et réduit effectivement la taille des particules polycristallines restantes. Par ailleurs, il a été montré que la gravure chimique ne modifie pas significativement les propriétés optiques cohérentes des nanoparticules. Des largeurs homogènes inférieures à 40 kHz ont ainsi été montrée pour des particules entre 360 et 150 nm en moyenne et les valeurs de temps de cohérence de 12,5 μ s et 9,3 μ s pour les particules initiales de 430 nm et gravés de 150 nm respectivement sont les temps de cohérence les plus longs jamais reportés dans la littérature pour matériaux à l'échelle nanométrique.

1.4 Conclusion du chapitre et points clés

Tout au long de ce chapitre, plusieurs méthodes pour réduire la taille des nanoparticules synthétisées par précipitation homogène ont été étudiées. Le but de cet étude était de parvenir à des nanoparticules de diamètre inférieur à 80 nm tout en conservant des propriétés optiques viables pour des applications dans les technologies optiques quantiques, et plus particulièrement l'insertion de ces particules dans des micro-cavités optiques – un objectif du projet européen NANOQTECH.

L'étude du mécanisme de précipitation homogène dans un premier temps permet de comprendre le rôle de l'urée dans la précipitation des particules. L'augmentation de sa concentration dans un mélange de solvant ou dans l'eau permet d'obtenir directement des particules dont la taille est comprise entre 60 et 85 nm. L'utilisant de surfactants au cours de la synthèse par précipitation homogène relâche cette contrainte d'utiliser une forte concentration d'urée pour diminuer la taille, puisque des nanoparticules de 100 nm peuvent être obtenues avec une concentration faible en urée. À cette échelle de taille, l'étude du recuit haute température pour former les oxydes cristallins est indispensable, étant donné le risque d'agrégation sévère qui augmente à mesure que la taille diminue. Ainsi, fractionner le recuit haute température en 2 étapes courtes, l'une à basse tem-

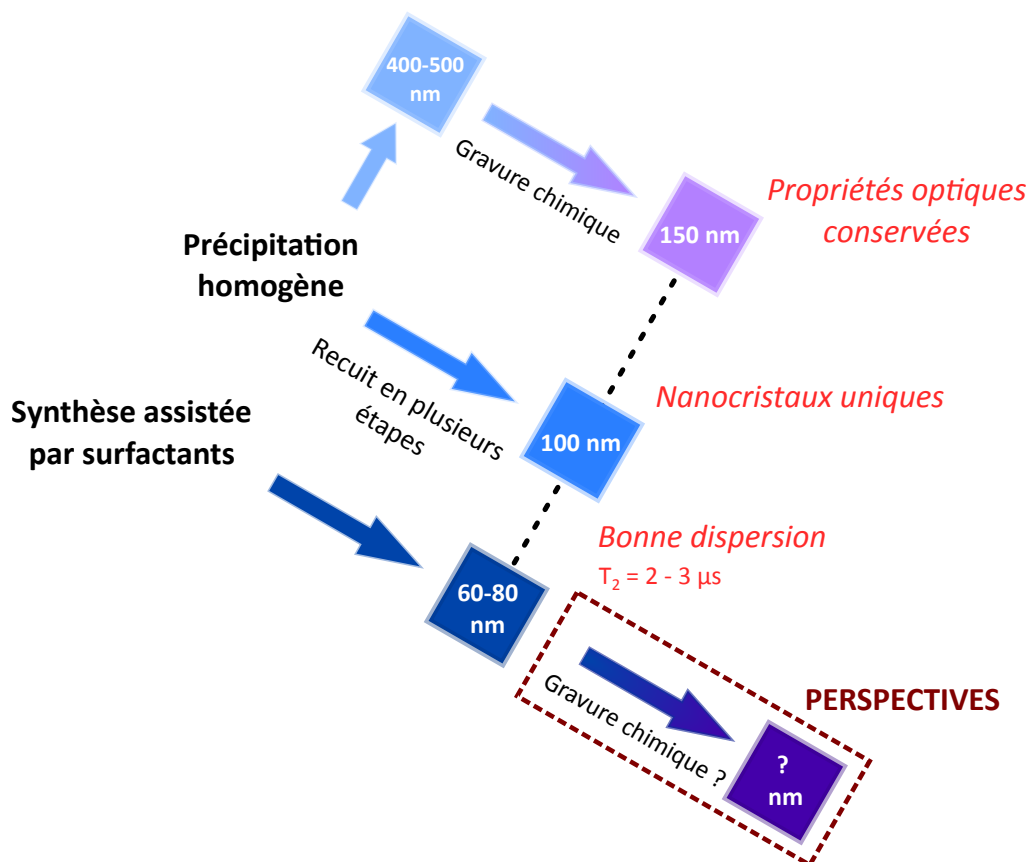


Fig. 1.26 Schéma récapitulatif des résultats et avancées du chapitre. D'après une idée de S. Liu.

pérature et l'autre à haute température, permet de limiter l'agrégation de particules de 100 nm tout en préservant des temps de cohérence de quelques microsecondes.

Ajoutée aux méthodes de synthèse, la gravure chimique en milieu aqueux par l'acide acétique permet de diminuer la taille des particules de 450 nm à 150 nm, en contrôlant le temps de gravure, la température ainsi que la concentration en acide. Le mécanisme de gravure a été élucidé par analyse morphologique et cinétique et consiste en un détachement progressif des cristallites des particules puis de la dissolution rapide de ces cristallites. Étant donné que la perte en masse est constante, la méthode de gravure devient difficile à contrôler en dessous de la taille typique des cristallites, puisque les particules monocristallines petites disparaissent plus vite. Partant alors de particules polycristallines, cette méthode permet d'obtenir des particules formées de quelques nanocristaux. On peut ainsi éviter l'agrégation tout en conservant les propriétés optiques cohérentes des particules gravées au cours du processus, notamment le temps de cohérence, un paramètre clé dans cette thèse qui est resté de l'ordre de 10 μ s dans certains échantillons.

Ainsi, on peut envisager un couplage entre les deux procédés résumés ci-dessous pour réduire encore plus la taille des particules tout en conservant les propriétés optiques de ces dernières. Des études supplémentaires peuvent être réalisées pour déterminer les tailles des nanoparticules qui peuvent être obtenues lorsqu'elles sont synthétisées petites puis

soumises à une gravure chimique.

Points clés

- la concentration de l'urée en précipitation homogène détermine la taille des particules ; des concentrations en solution aqueuse de 3 à 5 M permettent d'obtenir des nanoparticules polycristallines de $\sim 60 - 85$ nm.
- la synthèse assistée par assemblage de surfactant permet de diminuer la taille des particules de 100 à 60 nm.
- le fractionnement des étapes de recuit permet d'éviter une agrégation sévère tout en permettant une bonne cristallisation des particules.
- la gravure chimique peut être contrôlée en ajustant température de gravure, temps de gravure, concentration de l'agent de gravure et permet d'éviter l'agrégation.
- les propriétés optiques sont conservées au cours de la gravure chimique en milieu aqueux et des temps de cohérence de 10 μ s ont été mesuré pour des tailles de ~ 150 nm.
- les particules de 60 nm avec une largeur homogène étroite peuvent désormais être utilisée dans les micro-cavités.

CHAPITRE 2

Évolution structurale et optimisation de la cohérence optique des nanoparticules de Y_2O_3 par traitement plasma

Sommaire

2.1	Contexte	58
2.1.1	Position du problème	58
2.1.2	Motivations de l'étude	59
2.2	Effets expérimentaux du traitement	60
2.2.1	Procédure	60
2.2.2	Cohérence quantique optique	62
2.2.3	Morphologie des échantillons	63
2.2.4	Largeur inhomogène	66
2.2.5	Atmosphère de traitement	67
2.2.6	Influence du temps de traitement	68
2.3	Spectroscopie et résonance paramagnétique électronique	70
2.3.1	Luminescence et spectroscopie infrarouge	71
2.3.2	Étude par résonance paramagnétique électronique	76
2.3.3	Discussion sur les effets structuraux du traitement	81
2.4	Conclusion du chapitre et points-clé	82

Comprendre la relation structure – propriété dans les nanoparticules est un objectif déterminant pour l'optimisation des propriétés de cohérence optique et de spin, afin de permettre l'émergence des technologies optiques quantiques. Mieux connaître les phénomènes qui limitent le temps de cohérence optique à l'échelle nanométrique permet d'envisager des méthodes d'amélioration du matériau en amont, notamment lors de sa synthèse. Dans le chapitre précédent, l'obtention de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de diamètre moyen 100 nm, avec de bonnes propriétés de cohérence optique, a été rendue en partie possible par l'utilisation d'un traitement par plasma d'oxygène. Ce traitement permet non seulement de prolonger le temps de cohérence dans des particules de grande taille, mais aussi de mesurer pour la première fois des temps de cohérence dans des particules de tailles inférieures à 100 nm pour lesquelles un recuit haute température n'est pas possible. L'étude approfondie de ce traitement est réalisée dans ce chapitre et vise à mieux comprendre les changements structuraux qui en résultent, pour essayer de les relier aux modifications des propriétés de cohérence optique.

2.1 Contexte

2.1.1 Position du problème

Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment mettre en place des stratégies pour diminuer la taille des nanoparticules tout en conservant des bonnes propriétés de cohérence et de luminescence. Cependant, il reste à déterminer pourquoi le temps de cohérence quantique optique est dégradé lorsqu'on passe du matériau massif à l'échelle nanométrique.

Au cours de cette thèse, plusieurs échantillons de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ont été synthétisés avec des tailles différentes et de bonnes qualités cristallines (peu ou pas d'agrégation, distribution en taille étroite, grandes cristallites). L'étude du temps de cohérence par écho de photons à 1,4 K a permis de déterminer statistiquement figure 2.1 une plage de temps de cohérence que l'on peut obtenir avec les particules selon trois tailles moyennes principalement étudiées : 500 nm, 350 nm et 150 nm. Les temps de cohérence mesurés après synthèse par précipitation homogène avec un ou deux recuits (cf. sous-section 1.2.2 et 1.2.4) varient typiquement de 1,5 à 4,5 μs avec une dispersion des mesures plus ou moins grande selon l'échantillon. La meilleure valeur rapportée dans la littérature (c.-à-d. 7 μs [76]) s'avère difficile à reproduire à travers ce mode de synthèse, comme le montre la dispersion des résultats.

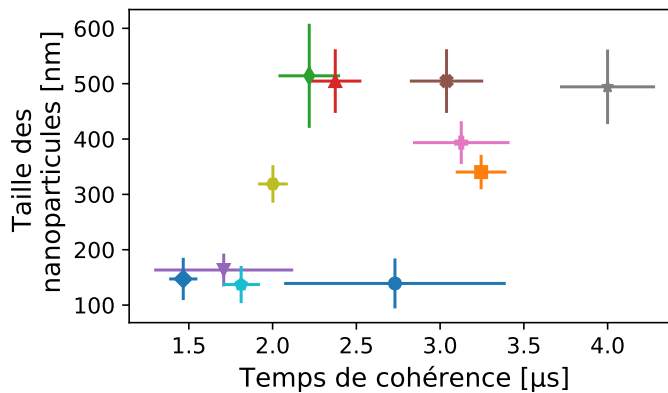


Fig. 2.1 Résumé de l'ensemble des mesures des temps de cohérence, **sans** traitement plasma, préliminaires à ce chapitre. À un point correspond un échantillon de particules différent. La barre d'erreur verticale représente la distribution en taille au sein d'un échantillon. La barre d'erreur horizontale représente la distribution des valeurs obtenues par mesures répétées de l'échantillon.

Certains échantillons ont, pour des raisons que nous voulons élucider, des temps de cohérence plus longs ou plus courts. Théoriquement, ce sont les perturbations électriques et magnétiques à l'échelle des ions qui sont responsables des différences de T_2 . L'ensemble des mesures effectuées dans la thèse permet d'affirmer que les variations observées d'un échantillon à l'autre ne sont pas liées aux fluctuations des champs des conditions expérimentales. La reproductibilité de la mesure de T_2 pour un échantillon donné est en effet suffisante pour arriver à cette conclusion. Nous avons plutôt mis en cause le matériau, la

pureté de certains réactifs, et certaines conditions aléatoires de la synthèse pour expliquer les différences.

Une première partie du travail a été de modifier certains paramètres de la synthèse par précipitation homogène (cf. sous-section 1.2.2). Le temps de réaction à 85 °C a par exemple été allongé jusqu'à 90 h ; les rampes de montée et de descente en température lors du recuit haute température ont été ralenties ou accélérées ; le vieillissement du matériau a été étudié en le mesurant dans les mêmes conditions à plusieurs mois d'intervalle ; une attention particulière a été portée aux différents lots d'urée utilisés dans la synthèse ; bref, des efforts continus ont été réalisés pour tenter d'optimiser le matériau vis-à-vis de la synthèse. Mais l'absence de preuves d'un effet direct des éléments contrôlables cités sur le temps de cohérence optique rend difficile cette optimisation. Aucune corrélation évidente n'a été observée. Les matériaux semblent déjà très optimisés pour les propriétés classiques (émission de fluorescence, cristallinité, dispersion en taille, ...) mais la corrélation de ces propriétés avec le temps de cohérence n'est pas évidente. Seule une tendance à diminuer le temps de cohérence lorsqu'on diminue la taille semble se dessiner.

2.1.2 Motivations de l'étude

Une des hypothèses invoquées dans [76] pour tenter d'expliquer la différence de cohérence optique à l'échelle nanométrique est la présence de charges à la surface des nanoparticules, dont l'influence serait plus grande en raison d'un rapport surface-volume qui croît rapidement (proportionnel à $1/r$) à mesure que la taille diminue. La surface des nanoparticules constitue alors le point de départ de cette étude. Des impuretés à la surface du matériau peuvent porter ces charges et être responsables de temps de cohérence beaucoup plus courts qu'à l'état massif.

Nous avons donc mis en place deux traitements couramment utilisés dans la communauté des matériaux pour oxyder la surface des nanoparticules. Ces traitements ont été initialement testés sur un échantillon de nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ à 0,3 % cristallisées par un seul recuit à 1200 °C pendant 6 h, et dont la taille moyenne des objets est 514 ± 94 nm. Le premier traitement consiste à irradier une enceinte scellée sous flux d'oxygène à 4 mbar contenant les nanoparticules avec un rayonnement UV à 172 nm à 20 W pendant 1 h. Il permet de produire de l'ozone dans l'enceinte. Le second consiste à traiter les nanoparticules par un plasma d'oxygène formé par excitation micro-onde d'un flux d'oxygène moléculaire. Généralement, de tels traitements sont utilisés pour nettoyer les surfaces des semi-conducteurs. Une mesure du temps de cohérence est réalisée pour chaque échantillon et les résultats sont présentés sur la figure 2.2.

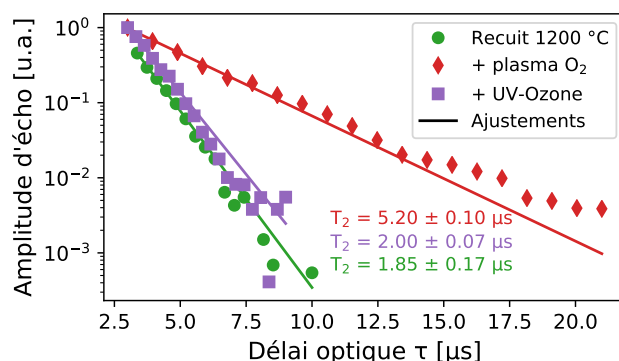


Fig. 2.2 Amplitude d'écho de photons selon le traitement des nanoparticules.

On peut constater que le temps de cohérence n'est pas modifié par le traitement UV alors qu'il est augmenté de 150 % par traitement plasma. Contrairement à l'étude sur l'optimisation des paramètres de la précipitation homogène, ce résultat expérimental remarquable montre une corrélation directe entre le traitement par plasma d'oxygène et le temps de cohérence. Des expériences répétées ont par ailleurs montré que ce résultat est systématique et nous ont ainsi poussé à étudier plus précisément les effets d'un tel traitement, pour mieux comprendre les raisons de l'augmentation du temps de cohérence. Cette étude permettrait, à terme, une optimisation du procédé pour obtenir des temps de cohérence plus longs dans les matériaux. L'étude de ce traitement montrera par ailleurs qu'en réalité, la surface des nanoparticules ne joue pas de rôle particulier dans la cohérence optique des nanoparticules. L'ambition de ce chapitre est ainsi de fournir suffisamment d'éléments expérimentaux pour mieux comprendre les relations structure – propriétés dans les nanoparticules.

Dans un premier temps, les paramètres du traitement plasma seront étudiés, et leurs effets sur la cohérence optique seront discutés. Une série de caractérisations du matériau par spectroscopie optique puis par résonance paramagnétique électronique permettra de discuter des effets du traitement et de les relier à la variation du temps de cohérence observé.

2.2 Effets expérimentaux du traitement

2.2.1 Procédure

Après les essais préliminaires, le traitement plasma a été reproduit sur plusieurs échantillons de particules. Les particules sont placées et dispersées manuellement sur une coupelle en verre qui est introduite dans une chambre plasma. Cette chambre est constituée d'une cavité micro-onde avec une source de rayonnement à la fréquence de 2,45 GHz qui peut fournir jusqu'à 900 W de puissance. Les particules sont placées sous une cloche à vide en quartz, scellée hermétiquement et dont la pression est abaissée à 10^{-2} mbar. L'intérieur de la cloche est balayé par un flux de 10 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*, une unité de mesure de flux en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ à température ambiante et pression atmosphérique) d'oxygène pur gazeux dont la pression est réglée entre 0,5 – 1 mbar et est

contrôlée en jouant sur la vitesse de pompe du flux. Dès que les micro-ondes sont appliquées dans l'enceinte, un plasma d'oxygène se forme dans les régions de basse pression de la cloche à vide. Le traitement standard consiste à appliquer le plasma pendant 3 min, puis laisser le système refroidir avant d'appliquer le plasma 3 min supplémentaires. À la fin du traitement, la chambre est ventilée à pression ambiante et les particules sont récupérées.

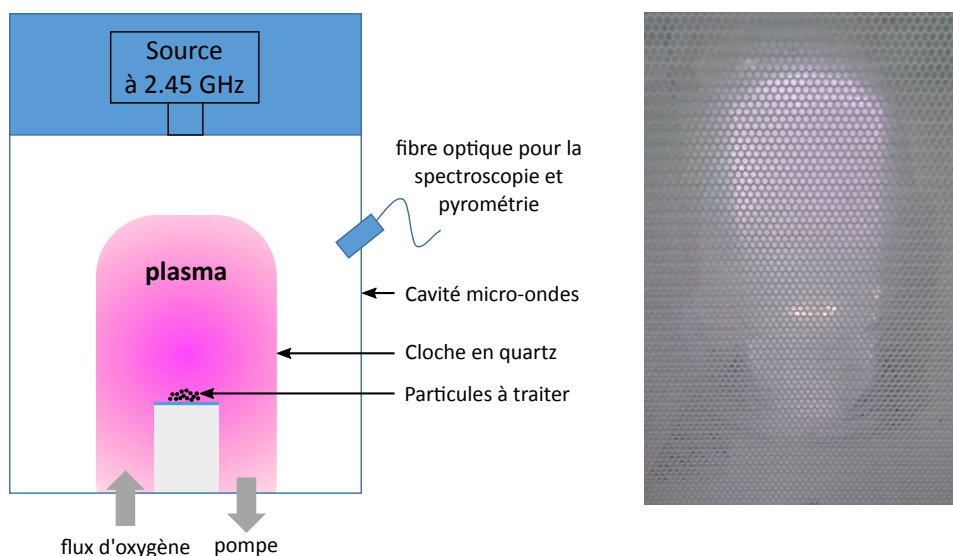


Fig. 2.3 Schéma de l'appareillage du traitement plasma à gauche et photographie de la cloche à vide durant le traitement des particules à droite.

Pendant le traitement, on observe une augmentation de la température des nanoparticules *via* leur incandescence (cf. figure 2.3). Cet effet est probablement dû à des réactions exothermiques avec les espèces présentes dans le plasma comme par exemple la recombinaison de l'oxygène atomique à la surface des particules. L'utilisation d'un pyromètre dichromatique permet d'avoir accès à la température des particules. Elle est estimée à 500 °C à 0,5 mbar et 450 °C à 1 mbar. Lorsque la pression diminue, le libre parcours moyen des électrons dans le plasma est plus grand. Leur température est alors plus grande, tout comme la probabilité de dissociation des molécules de gaz.

Pour déterminer la composition du plasma produit par l'excitation micro-onde du flux d'oxygène moléculaire pur, une expérience de spectroscopie optique d'émission est réalisée et le résultat est présenté sur la figure 2.4. Le spectre est dominé par l'oxygène atomique avec deux transitions principales à 777 nm ($^5P - ^5S$) et à 844 nm ($^3P - ^3S$) et indique la dissociation efficace du dioxygène. Aucune raie correspondant à des espèces chargées de l'oxygène (comme O_2^+ , O^- ...) n'est visible, et montre que le plasma est constitué principalement d'oxygène atomique radicalaire O^\bullet . Des raies supplémentaires correspondant à la série de BALMER de l'hydrogène sont présentes tout comme une bande d'émission de vibration reliée au groupement $-OH$ moléculaire dans la zone 300 - 325 nm. Ces résidus sont probablement dus à la désorption des molécules d'eau de la chambre qui sont alors dissociées dans le plasma. En revanche, aucune autre raie d'émission liée à

d'autres contaminants n'est observée, ni aucune raie provenant de l'azote (attendu autour de 350–400 nm) n'est observé également [143]. On dispose ainsi d'un plasma d'une grande pureté en oxygène atomique.

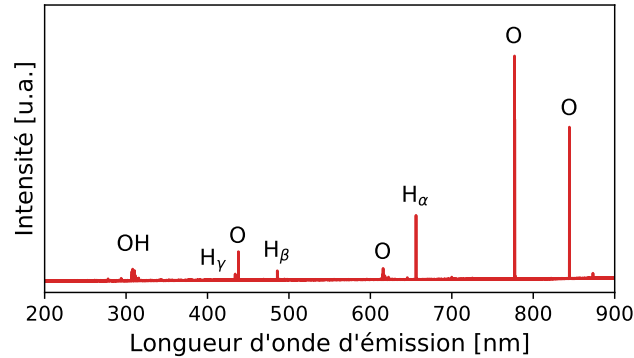


Fig. 2.4 Spectre d'émission optique du plasma d'oxygène formé par excitation à 2,45 GHz et 900 W d'un flux d'oxygène moléculaire pur à basse pression.

2.2.2 Cohérence quantique optique

L'effet principal du traitement par plasma d'oxygène sur les nanoparticules est d'augmenter le temps de cohérence optique T_2 . Cet effet est systématique et reproductible sur différents échantillons de poudre. Tous les échantillons ont été synthétisés par précipitation homogène avec des concentrations en urée de 0,3 à 3 M, puis ont été recuits une fois à 1200 °C sous air pendant 6 h, à l'exception de l'échantillon de taille moyenne 100 nm qui a été recuit une fois à 800 °C pendant 18 h puis une fois à 1200 °C pendant 6 h sous air à chaque fois (cf. recuit en deux étapes, sous-section 1.2.4). Le traitement plasma est appliqué pendant 2×3 min à l'issue du recuit haute température. Le tableau 2.1 rassemble quelques résultats de T_2 et des largeurs homogènes Γ_{hom} correspondantes selon les échantillons. Les déclin d'écho de l'échantillon de 100 nm de diamètre moyen sont donnés à titre d'exemple sur la figure 2.5.

Taille [nm]	T_2 brut [μs]	T_2 après traitement [μs]	Γ_{h} brute [kHz]	Γ_{h} après traitement [kHz]	Rétrécissement $\Delta\Gamma_{\text{plasma}}$ [kHz]
514 ± 94	2,2	5,0	144	63	81
394 ± 39	3,2	6,3	100	50	50
417 ± 90	3,0	6,7	106	48	58
340 ± 31	3,3	6,0	96	53	43
139 ± 45	2,4	4,7	132	67	65
100 ± 31	1,9	5,7	167	55	112

TABLE 2.1 – Effet du traitement par plasma d'oxygène pour plusieurs échantillons de nanoparticules de différentes tailles.

Dans le tableau, on constate que pour différentes tailles de nanoparticules, le temps de cohérence optique après le traitement plasma est doublé dans l'ensemble. La largeur homogène est réduite de 40 à 110 kHz grâce au traitement. On peut noter que l'effet du traitement plasma est le plus important sur l'échantillon de 100 nm, puisqu'on passe

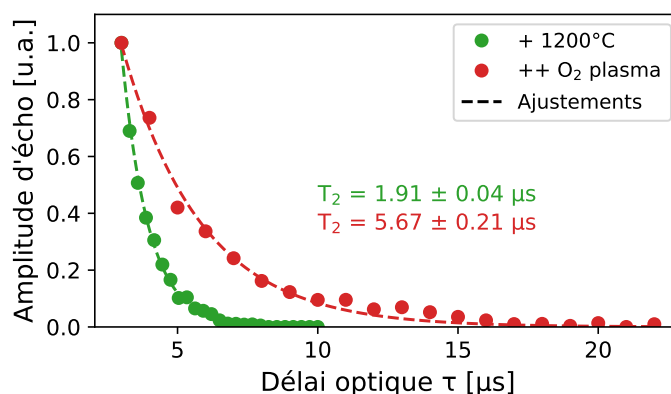


Fig. 2.5 Déclins d'échos enregistrés pour l'échantillon de 100 nm avant et après traitement plasma.

d'un temps de cohérence de 1,9 μ s à 5,7 μ s soit une augmentation d'un facteur 3. Pour cette raison, cet échantillon particulier sera étudié tout au long du chapitre, sauf mention contraire. De plus, ce résultat fait de cet échantillon un matériau de choix pour les études conduites dans le chapitre 3 et 5, notamment du fait de la petite taille des particules et du très bon temps de cohérence après traitement, qui est d'ailleurs comparable à celui des particules de 400 nm utilisées dans [76].

2.2.3 Morphologie des échantillons

À partir de maintenant, et sauf mention contraire, les échantillons décrits ci-dessous seront étudiés. Tous proviennent du même lot de synthèse par précipitation homogène avec 3 M d'urée de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ dopé à 0,3 %. Il est initialement séparé en trois échantillons : le premier est recuit une seule fois à 800 °C pendant 18 h ; le second est recuit une première fois à 800 °C pendant 18 h, puis une deuxième fois à 1200 °C pendant 6h, suite à l'optimisation de la procédure de recuit en deux étapes (cf. sous-section 1.2.4) ; enfin le troisième est recuit une première fois à 800 °C pendant 18 h puis une seconde fois à 1200 °C pendant 6 h et enfin est traité par plasma d'oxygène pendant 2×3 minutes. On parlera de traitement thermique pour désigner le recuit en deux étapes et de traitement plasma pour désigner le traitement par plasma d'oxygène. On rappelle qu'il n'est pas possible de mesurer un temps de cohérence dans l'échantillon recuit une seule fois à 800 °C, contrairement aux échantillons après traitement thermique et traitement plasma.

Structure cristalline

Une fois les traitements réalisés, les nanoparticules sont examinées en microscopie électronique en transmission (MET) ainsi qu'en diffraction des rayons X pour vérifier que la morphologie et la phase cristalline du matériau est restée la même. Des clichés MET des particules sous différents traitements sont présentés sur la figure 2.6.

Conformément au chapitre 1, on peut constater que le premier recuit à 800 °C permet d'obtenir des particules polycristallines et que le second recuit à 1200 °C (traitement

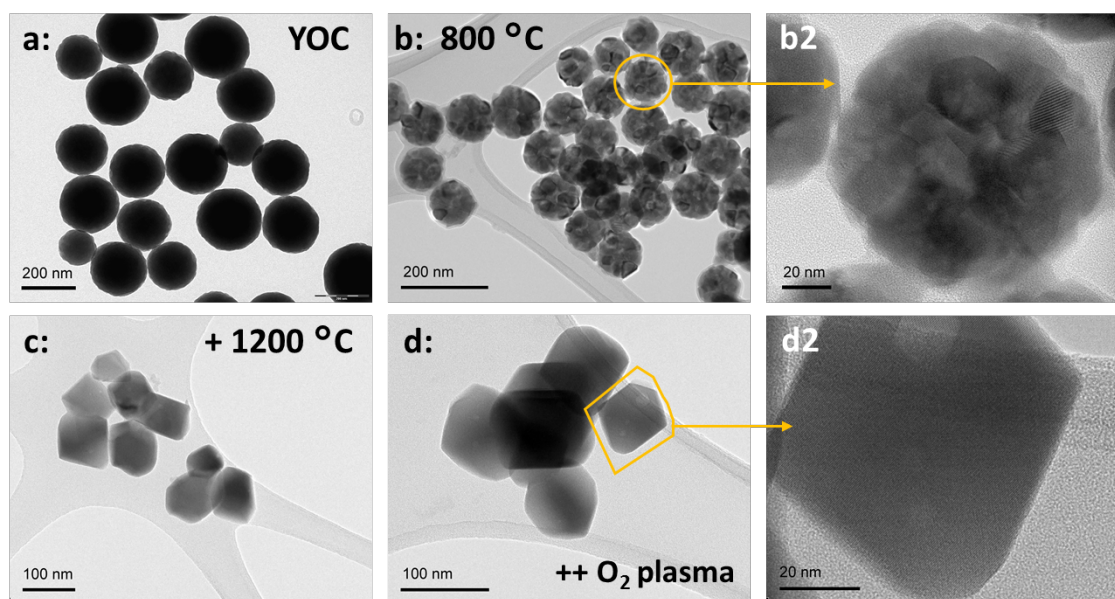


Fig. 2.6 Clichés MET de l'échantillon de particules de 100 nm en moyenne ; (a) Particules carbonatées amorphes non recuites ; (b) recuites à 800 °C pendant 18 h ; (c) recuites à 1200 °C pendant 6 h ; (d) après traitement par plasma d'oxygène.

thermique) permet d'obtenir des particules monocristallines. Le comptage des nanoparticules permet d'établir une distribution en taille de 102 ± 17 nm après le traitement thermique et de 100 ± 31 nm après le traitement plasma. Une légère augmentation du nombre d'agrégats est observée.

L'échantillon est ensuite étudié en diffraction des rayons X. Un diffractogramme est enregistré après le recuit à 1200 °C puis après le traitement plasma pour mettre en évidence d'éventuelles différences de cristallisation suite au traitement. Les résultats sont présentés sur la figure 2.7. Conformément à ce qui a été présenté dans le chapitre 1, le second recuit améliore grandement la qualité cristalline des matériaux ; en effet, la taille des cristallites augmente, comme le montre l'affinement des pics de diffraction. En appliquant la formule de Scherrer [133] (cf. sous-section 1.2.4), on trouve qu'après un recuit à 800 °C, les cristallites ont une taille moyenne de 30 ± 2 nm. Après un second recuit à 1200 °C, leur taille croît jusqu'à atteindre 111 ± 13 nm, équivalente à la taille des particules. Après le traitement plasma suivant le second recuit, cette taille atteint 121 ± 16 nm.

Quelques variations de positions peuvent être observées en examinant de plus près les pics les plus intenses. Un léger décalage de $0,05^\circ$ vers les grands angles est généralement observé sur tous les pics de l'échantillon traité par plasma d'oxygène. Un tel décalage signifie une compression de la maille cristalline. Celle-ci peut être due à une augmentation des contraintes par substitution de certains atomes de la maille par des atomes plus petits ou des défauts, dont la taille peut varier avec une modification des charges portées.

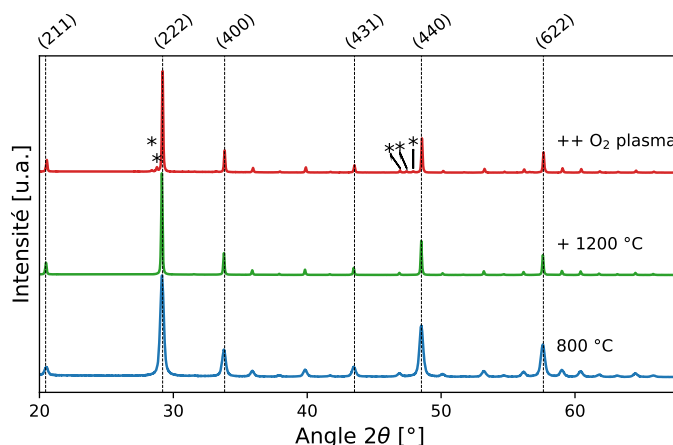


Fig. 2.7 Diffractogrammes de l'échantillon de particules de 100 nm après différents traitements. Les pics de la phase d'oxyfluorure d'yttrium sont étiquetés par une étoile.

Formation d'oxyfluorure d'yttrium

On note cependant en DRX la formation d'oxyfluorure d'yttrium (de formule YOF, maille rhomboédrique, groupe d'espace R-3m), qui donne des pics supplémentaires sur le diffractogramme de l'échantillon traité par plasma d'oxygène figure 2.7. Comme il n'y a pas de fluor dans le plasma (cf. figure 2.4), la source de contaminant a été attribuée expérimentalement au joint en Teflon utilisé pour sceller la cloche à vide. La réaction du plasma avec une partie du joint conduit à la dissociation des atomes de fluor du polymère, qui vont réagir avec les particules pour former une phase fluorée parasite. Celle-ci reste toutefois très minoritaire, de l'ordre de quelques %.

Actuellement, il nous est difficile de déterminer où se trouve cette phase dans les nanoparticules, étant donné qu'elles sont en majorité monocristallines et que nous ne constatons pas d'effets. Dans cette phase, la symétrie des sites d'insertion de l'euprimum est C_{3v} , qui permet les transitions selon la théorie de Judd-Offelt. La transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ se trouve à 581 nm [144]. Dans nos expériences de spectroscopie haute résolution, étant donné les largeurs de raies typiques de quelques dizaines de GHz (soit quelques 0,001 nm), il est très peu probable qu'on soit en mesure d'exciter les ions de cette phase. On supposera ainsi par la suite qu'on n'excite pas les ions à basse température et qu'ils ne contribuent pas aux signaux détectés, qui viennent exclusivement de $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

On peut néanmoins éliminer la phase d'oxyfluorure d'yttrium avec un recuit supplémentaire haute température à 1200 °C après le traitement plasma. Sur la figure 2.8, on peut constater qu'après ce recuit, les pics de diffractions associés à la phase YOF sont éliminés. Dans la suite, les particules traitées par plasma ne sont pas recuites afin de pouvoir étudier les effets du traitement plasma sans risque de modification des effets par un recuit supplémentaire. Aucun impact de la phase YOF parasite n'est attendu sur les études en spectroscopie cohérente du fait de l'excitation sélective des ions europium dans Y_2O_3 .

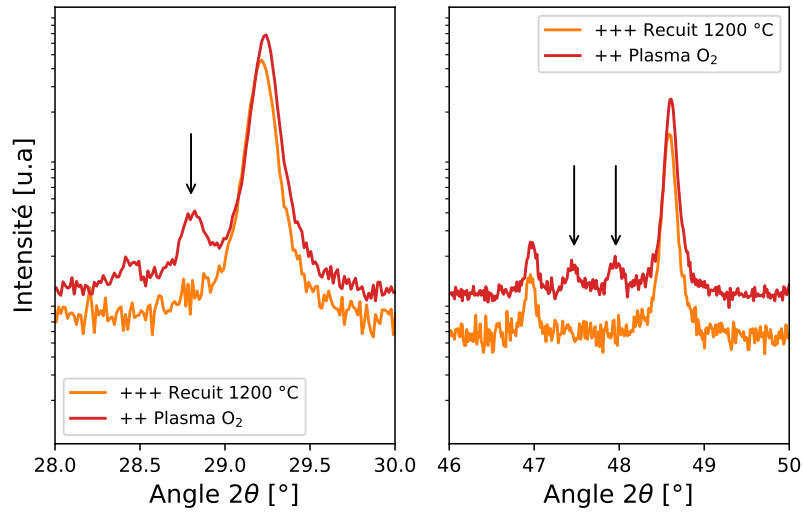


Fig. 2.8 Portions des diffractogrammes avant et après traitement thermique à 1200 °C suivant un traitement plasma. On note la disparition des pics attribués à l'oxyfluorure d'yttrium.

2.2.4 Largeur inhomogène

La largeur inhomogène de l'échantillon avant et après traitement par plasma d'oxygène est mesurée selon le mode opératoire décrit dans la sous-section 1.3.4. Les résultats sont donnés sur la figure 2.9.

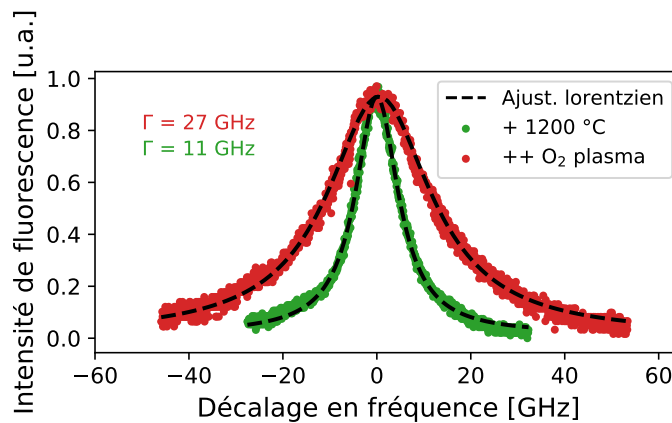


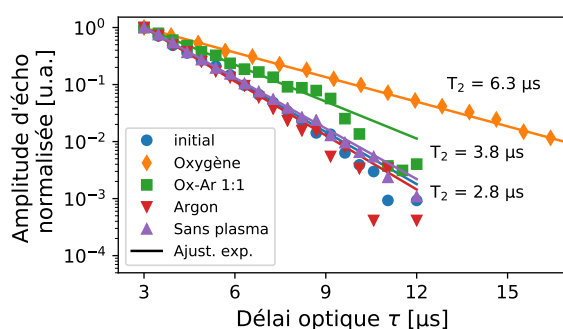
Fig. 2.9 Largeur inhomogène de l'échantillon de 100 nm avant et après traitement par plasma d'oxygène. L'origine des fréquences est à 516 099 GHz.

La largeur inhomogène optique de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ mesurée pour l'échantillon recuit à 1200 °C pendant 6 h vaut 11 GHz et est positionnée à 580,8830 nm. Elle est en accord avec les mesures du chapitre 1 ainsi qu'avec les valeurs rapportées dans la littérature [76, 141]. L'ajustement Lorentzien montre que les défauts majoritaires du matériau sont des défauts ponctuels [33]. Lorsqu'on applique le traitement par plasma d'oxygène suite au recuit, on constate que la largeur inhomogène s'élargit et vaut 27 GHz. Elle s'accompagne aussi d'un décalage de la fréquence centrale vers le bleu, avec $\lambda = 580,8815$

nm. L'augmentation de la largeur peut être reliée d'une part à une augmentation de la concentration des défauts dans le matériau, qui exercent des contraintes supplémentaires dans le cristal. Quant au décalage vers le bleu, il indique que le champ cristallin éclate un peu plus les niveaux d'énergie 7F_0 et 5D_0 . Cet effet peut être rapproché de la contraction de la maille observée en DRX : l'effet de répulsion entre les électrons f augmente quand la maille diminue. C'est l'effet néphélauxétique. La transition est plus haute en énergie et se décale vers le bleu. Cet effet est un argument supplémentaire qui montre que le traitement par plasma d'oxygène induit des contraintes structurales dans le matériau.

2.2.5 Atmosphère de traitement

Les premières expériences ont montré qu'un traitement par plasma d'oxygène conduisait à une amélioration du temps de cohérence notable. Dans cette expérience, l'atmosphère du traitement est remplacée par une atmosphère d'argon ou d'un mélange oxygène-argon. Un traitement témoin sans génération de plasma est réalisé sous une atmosphère d'air à pression atmosphérique et avec l'excitation micro-ondes. Il permet de vérifier si l'augmentation du temps de cohérence peut être corrélée à une absorption des micro-ondes par l'euporium. Contrairement aux parties précédentes, l'échantillon étudié ici est un échantillon de nanoparticules de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ dopées à 0,3 % de diamètre moyen $393,5 \pm 38,7$ nm recuit une fois à 1200 °C pendant 6 h. Pour chaque traitement, un déclin d'écho de photons est enregistré. Les résultats sont présentés figure 2.10a et table 2.10b.



(a) Déclin d'écho selon différentes atmosphères de traitement plasma.

Atmosphère	Temps de cohérence [μs]
Référence	2,8
O_2	6,3
Ar : O_2 1 : 1	3,8
Ar	2,8
Sans plasma	2,9

(b) Résumé des observations réalisées sur l'étude de l'atmosphère dans les paramètres du traitement plasma.

Fig. 2.10 Étude de l'atmosphère du traitement plasma.

Qualitativement, lorsque les particules sont traitées sous atmosphère oxygénée, on observe toujours une incandescence intense de quelques secondes, qui diminue ensuite graduellement au cours du traitement. Elle n'est pas observée sous plasma d'argon ou en l'absence de plasma, ce qui confirme par ailleurs que les particules n'absorbent pas les micro-ondes. De sa valeur initiale à $2,8$ μs , le temps de cohérence augmente à $6,3$ μs lorsque l'échantillon est traité avec une atmosphère ne contenant que de l'oxygène. En revanche, pour une atmosphère d'argon ou une absence de plasma, le temps de cohérence ne varie pas. Un traitement plasma avec une atmosphère composée parts égales d'argon et d'oxygène donne une amélioration du temps de cohérence qui est moins importante que lorsque l'atmosphère est pure en oxygène. Ce dernier point montre que l'amélioration dépend de la quantité d'oxygène disponible pendant le traitement. L'absence d'amélioration en

présence d'un plasma d'argon montre aussi que l'oxygène joue un rôle particulier dans le changement des propriétés de cohérence. Ainsi, lorsque l'atmosphère ne contient pas d'oxygène, le traitement n'a pas d'effet sur le temps de cohérence des particules.

Un recuit à 1200 °C sous atmosphère d'oxygène pur a été réalisé sur un échantillon de nanoparticules de diamètre moyen 494 ± 67 nm et un déclin d'écho a été mesuré. Sur la figure 2.11, le déclin d'écho est comparé aux mêmes particules recuites sous air. On constate que le temps de cohérence n'est pas significativement modifié, tout comme la largeur inhomogène. Ainsi, seules les espèces réactives contenues dans le plasma d'oxygène permettent l'amélioration du temps de cohérence.

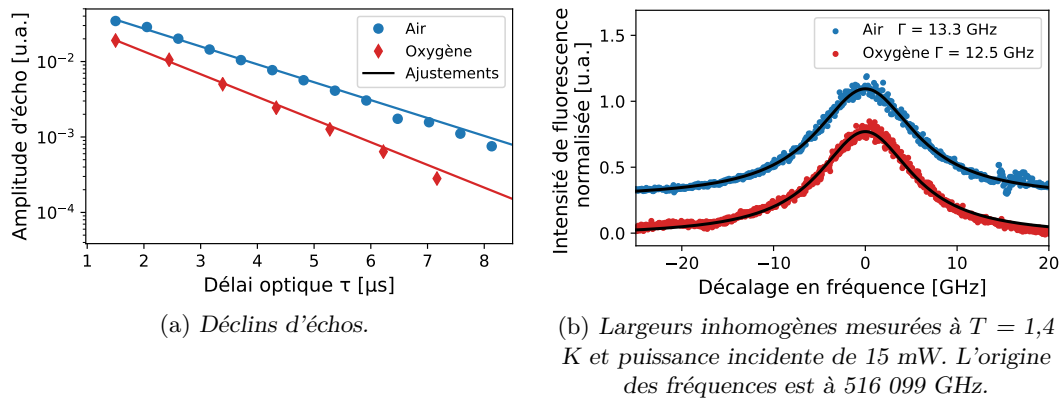


Fig. 2.11 Étude des largeurs homogènes et inhomogènes d'un échantillon de particules de diamètre moyen 500 nm recuit sous atmosphère d'oxygène ou d'air.

2.2.6 Influence du temps de traitement

Pour mieux comprendre l'évolution de la largeur inhomogène et du temps de cohérence T_2 avec le traitement plasma, on peut s'intéresser aux paramètres ajustables de la procédure comme le temps de traitement. Contrairement aux parties précédentes, l'échantillon étudié ici est un échantillon de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopées à 0,3 % de diamètre moyen $139,1 \pm 45,1$ nm recuit une seule fois à 1200 °C pendant 6 h. Ces particules sont traitées par un plasma d'oxygène en une seule fois de 1 à 5 minutes, puis un déclin d'écho et la largeur inhomogène sont enregistrés. Pour des raisons techniques liées à l'échauffement important des particules lors des traitements plasma longs, les temps de traitement supérieurs à 5 min n'ont pas été étudiés. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 2.13, 2.12 et la table 2.2

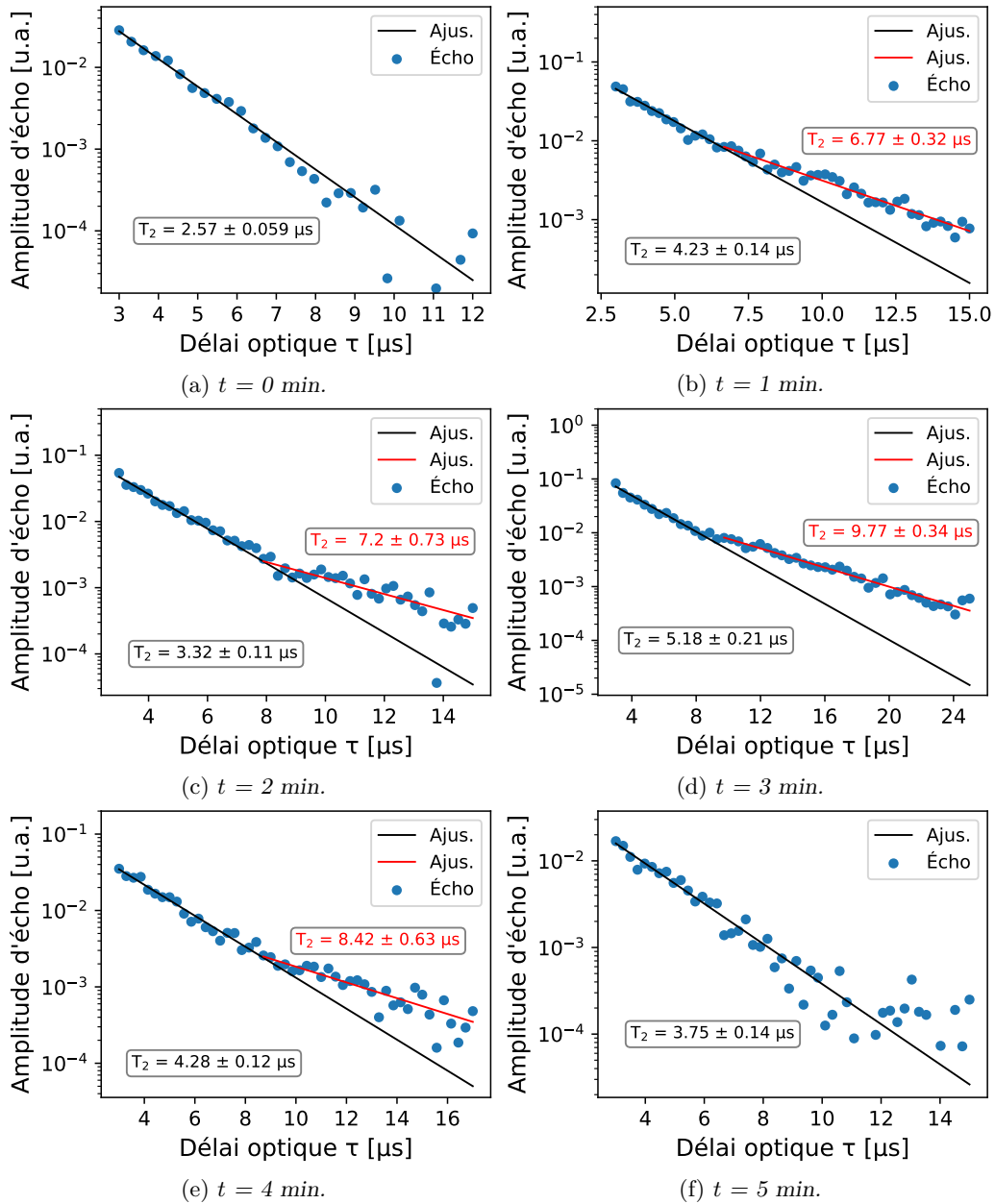


Fig. 2.12 Déclins d'écho pour différents temps de traitement par plasma d'oxygène.

Contrairement aux expériences précédentes réalisées sur les particules non traitées, l'ensemble des déclins d'écho n'est pas mono-exponentiel. En effet, comme on le voit sur les figures 2.12, les déclins enregistrés de 1 à 4 minutes de traitement peuvent être ajustés par une double exponentielle, qui révèle alors deux échelles de temps d'évolution du déclin. La forme du déclin à 5 minutes de traitement peut laisser penser à la présence de deux temps d'évolution, mais le faible rapport signal sur bruit pour les points en fin de déclin ne permettent pas de les distinguer. Cet écart à la forme mono-exponentiel n'est pas systématique : dans le chapitre 1, le traitement a été appliqué mais les déclins d'écho de photons étudiés étaient mono-exponentiels. Dans le chapitre 3, certaines expériences

Temps de traitement [min]	Temps de cohérence [μ s] rapide / lent	Largeur inhomogène [GHz]
0	2,57	10,2
1	4,23 / 6,77	13,6
2	3,32 / 7,20	15,8
3	5,18 / 9,77	17,7
4	4,28 / 8,42	20,3
5	3,75	27,0

TABLE 2.2 – Résumé des observations réalisées sur l'étude du temps de traitement dans les paramètres du traitement plasma.

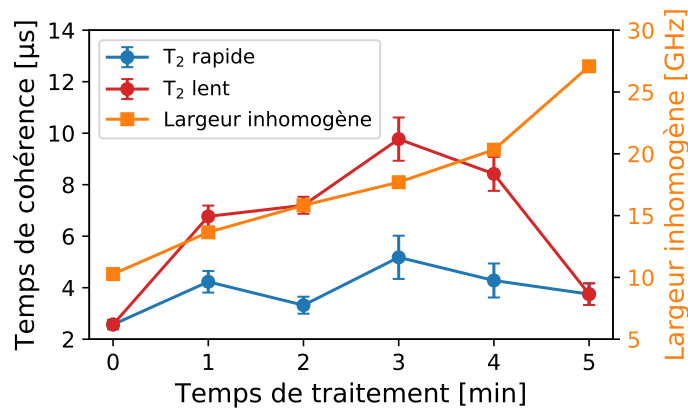


Fig. 2.13 Visualisation de l'évolution du temps de cohérence et de la largeur inhomogène de chaque échantillon en fonction de son temps de traitement.

n'ont pas montré de déclins bi-exponentiels. Une discussion de cet effet est donné dans la sous section 3.2.2.

Comme on peut le voir sur la figure 2.13, les deux composantes du temps de cohérence augmentent jusqu'à 3 min de traitement puis se mettent à diminuer. En revanche, la largeur inhomogène pour tous les échantillons augmente avec le temps de traitement. Ainsi, l'élargissement inhomogène observé n'empêche pas l'augmentation du temps de cohérence, au moins jusqu'à un certain temps de traitement. En effet, il semble y avoir un phénomène de saturation du traitement plasma, qui introduit des phénomènes dégradant la cohérence quantique pour des temps de traitement supérieurs à trois minutes. L'existence d'un temps optimal indique que plusieurs phénomènes ont lieu et ont des effets antagonistes sur la cohérence quantique.

2.3 Caractérisation spectroscopique du traitement et résonance paramagnétique électronique

Les études des effets du traitement plasma ont montré que celui-ci diminue principalement la largeur homogène des échantillons. De plus, ce traitement s'accompagne de

contraintes, notamment une compression de la maille cristalline, mise en évidence par DRX et en observant un décalage vers le bleu de la largeur inhomogène, qui est aussi élargie. L'espèce responsable de ces changements semble être l'oxygène atomique du plasma, très réactif, et il existe un temps optimal de traitement pour maximiser ses effets. Dans la suite, une caractérisation par spectroscopie et résonance paramagnétique électronique va permettre d'examiner de manière plus approfondie l'environnement cristallin des dopants et les changements structurels induit par un tel traitement.

2.3.1 Luminescence et spectroscopie infrarouge

Spectroscopie infrarouge

Dans la synthèse présentée dans la section 1.2.2, on obtient des nanoparticules de Y_2O_3 en passant par la formation de nanoparticules carbonatées. Il est donc possible qu'il reste des résidus carbonés dans le matériau, en surface par exemple. De plus, comme Y_2O_3 est un matériau très hygroscopique (en raison de sa permittivité diélectrique élevée), il a tendance à se couvrir en surface de liaisons de type $Y-OH$. Un premier outil pour examiner la présence de ce type d'impuretés dans les échantillons est l'utilisation de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform InfraRed spectroscopy*, FTIR) qui est une technique sensible aux vibrations des liaisons chimiques dans les matériaux. Un spectre FTIR a été enregistré en transmission pour chaque échantillon selon les différents traitements. Chaque échantillon est dilué dans une pastille de KBr utilisée pour la mesure. Les résultats sont présentés figure 2.14.

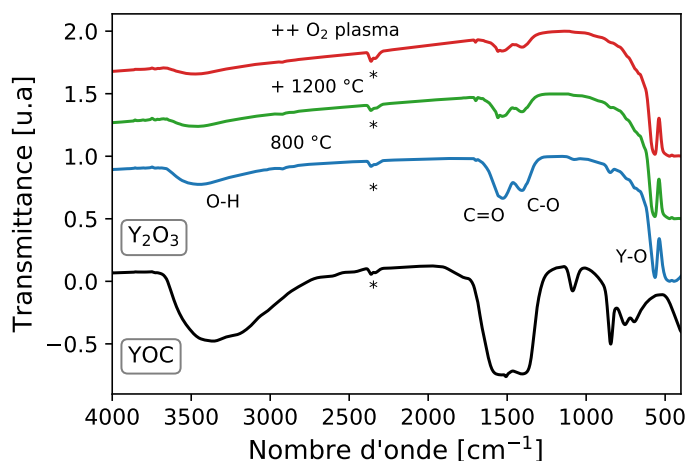


Fig. 2.14 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour différents traitements. L'étoile indique la signature infrarouge du dioxyde de carbone CO_2 dans la pastille de KBr.

L'attribution des bandes sur la figure 2.14 est faite d'après [145]. Les spectres sont normalisés par rapport aux vibrations $Y-O$. On constate premièrement que le passage du matériau amorphe carbonaté au matériau cristallin après un recuit à 800 °C permet de réduire l'intensité des bandes de l'eau et des espèces carbonées, mais ne les supprime pas. On note par ailleurs l'apparition de la bande de vibration $Y-O$ qui confirme la formation de l'oxyde cristallin Y_2O_3 . On rappelle que malgré cette réduction importante

des bandes, il n'est pas possible dans cet échantillon de mesurer un temps de cohérence. Lorsqu'on applique le traitement thermique, les bandes sont à nouveau réduites, mais ne sont toujours pas supprimées. Même après ce traitement haute température, il reste des impuretés, alors qu'on est capable cette fois de mesurer un temps de cohérence. Enfin, lorsqu'on applique le traitement plasma, on constate une réduction très légère des bandes qui ne sont pas supprimées non plus, comme avec le traitement thermique. En revanche, le temps de cohérence est amélioré avec ce traitement.

Ainsi, la spectroscopie infrarouge montre que les traitements permettent de réduire la présence d'impuretés dans le matériau, mais ne permettent pas de les supprimer. La variation de mesure de temps de cohérence observée entre les échantillons ne semble pas être corrélée à la présence de ce type d'impuretés dans nos matériaux.

Temps de vie optique

Les propriétés de luminescence des phosphores peuvent être inhibées par la présence d'impuretés à la surface des particules, notamment des molécules d'eau ou les groupements $-OH$ [146]. Pour vérifier si le peu d'eau ou d'impuretés carbonées adsorbées restantes, mises en évidence par spectroscopie infrarouge, ont un effet sur les propriétés de luminescence, le temps de vie de population T_1 est mesuré dans l'échantillon après recuit à 1200 °C et après traitement plasma.

Dans cette expérience, la source laser est un oscillateur paramétrique optique pulsé (OPO) à commutation-Q, pompé par un laser $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$ (Ekspla NT342B-SH) qui délivre des impulsions de 6 ns. L'émission est détectée pendant 20 ns par un monochromateur et un tube photomultiplicateur qui permettent d'enregistrer un déclin d'émission de fluorescence à une longueur d'onde donnée. Le signal est enregistré à l'aide d'un oscilloscope. L'ajustement du déclin par une exponentielle donne accès au temps de vie de population de la transition étudiée. À l'aide de l'OPO, la longueur d'onde d'excitation est ajustée au niveau excité 5D_2 . Ce niveau se désexcite rapidement de façon non radiative vers les niveaux excités 5D_1 et 5D_0 , plus bas en énergie. Ces derniers peuvent alors se désexciter vers le niveau fondamental 7F_2 par émission radiative. Concernant les spectres de photoluminescence à température ambiante, aucune différence n'est observée entre les trois échantillons. Les déclins d'émission de fluorescence sont présentés sur la figure 2.15 ci-dessous.

On constate tout d'abord que les temps de vie des niveaux excités 5D_1 et 5D_2 sont identiques avant et après traitement plasma. Une légère différence est observée pour le niveau excité 5D_0 mais peut s'expliquer par l'augmentation légère du nombre d'agrégats après le traitement par plasma d'oxygène, qui tend à compacter les particules et modifier leur distribution. En effet, le temps de vie des ions europium dans les nanoparticules dépend de la taille moyenne de l'ensemble, qui détermine la proportion d'air présent entre les particules. Plus les particules sont petites, plus le volume d'air entre les particules est grand. Puisque les particules ont une taille de l'ordre de la longueur d'onde d'émission, le volume de mode d'émission doit prendre en compte non seulement l'indice de réfraction de la particule mais aussi celui du milieu environnant (l'air). Ainsi, il faut considérer un indice de réfraction effectif [85] qui peut être formulé en fonction du taux de remplissage

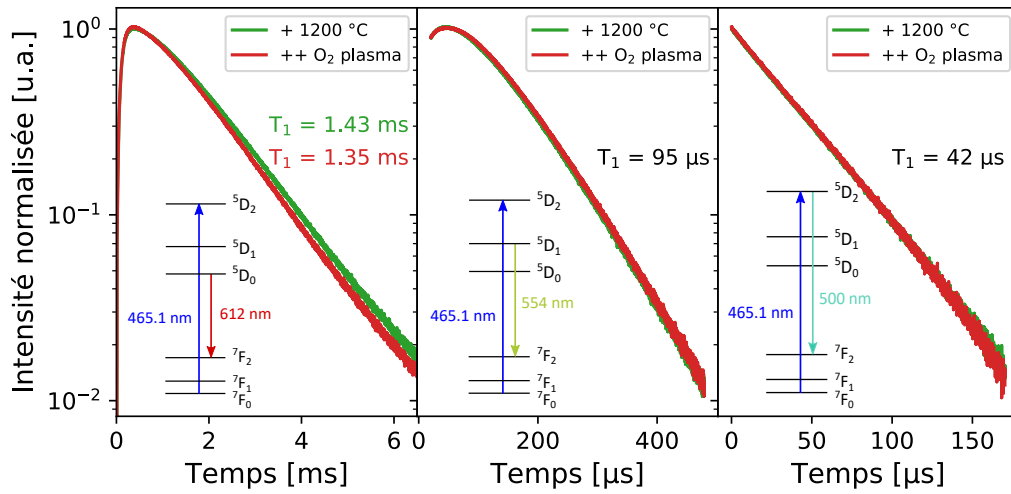


Fig. 2.15 Déclins d'émission de fluorescence des premiers niveaux excités de l'eupruium dans Y_2O_3 . De gauche à droite : niveau 5D_0 , niveau 5D_1 , niveau 5D_2 .

x entre les particules et l'air :

$$n_{\text{eff}} = xn_{\text{NP}} + (1 - x)n_{\text{air}} \quad (2.1)$$

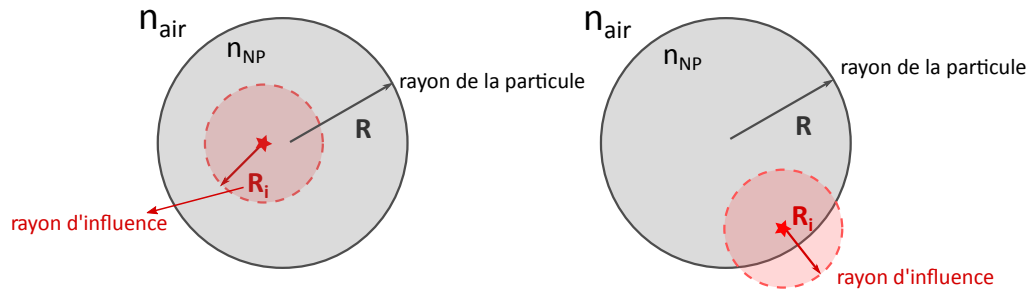


Fig. 2.16 Schéma décrivant l'indice de réfraction effectif. L'étoile représente un ion eupruium Eu^{3+} présent à l'intérieur d'une nanoparticule de Y_2O_3 (en gris), avec un rayon R et un indice de réfraction n_{NP} . En fonction d'où se situe l'ion, l'influence du milieu extérieur est différente.

Comme nous l'avons constaté en 2.2.3, le traitement plasma compacte légèrement les particules et augmente un peu la taille des agrégats. Le volume d'air entre les particules va diminuer et le taux de remplissage est par conséquent modifié. Ce changement agit directement sur le temps de vie d'émission des ions avec l'indice de réfraction effectif qui augmente, et fait diminuer le temps de vie T_1 . Cette explication est ici suffisante pour expliquer la différence observée, contrairement à la présence de molécules d'eau ou d'impuretés organiques en surface, qui seraient responsables en parallèle d'une modification du temps de vie des autres niveaux, qui n'a pas été observée. Concernant le temps de vie de population T_1 de l'échantillon recuit à 800 °C, la mesure n'a pas été réalisée. Néanmoins, des travaux précédents ont montré sur des nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ synthétisées par précipitation homogène que le T_1 de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ne varie pas

pour des températures de recuit comprises entre 900 et 1200 °C [75]. Puisque le matériau est déjà cristallisé à 800 °C et que les spectres de photoluminescence sont identiques entre l'échantillon recuit à 800 °C et celui traité thermiquement, on suppose que le temps de vie de population T_1 ne varie pas non plus entre les deux échantillons.

Ainsi, on peut conclure que le traitement de plasma d'oxygène ne supprime ni n'introduit de phénomènes provoquant une extinction de la fluorescence, laquelle est déjà comparable aux matériaux massifs après recuit à 1200 °C. Comme ces phénomènes sont généralement causés par la présence de molécules à la surface des matériaux, l'expérience de spectroscopie d'émission confirme que les résidus observés en FTIR n'ont pas d'effet sur les propriétés optiques du matériau après traitement.

Photoluminescence résolue en temps

Même si les spectres de photoluminescence de l'euporium dans Y_2O_3 à température ambiante ne sont pas modifiés après les différents traitements, il est possible de réaliser un fenêtrage temporel d'excitation d'une transition puis de détection de l'émission qui permet de sélectionner certaines raies ou bandes d'émissions plus courtes par rapport à d'autres. Dans notre cas, la photoluminescence à température ambiante est enregistrée pour une excitation à 390 nm avec différents fenêtrages temporels d'excitation – détection. En changeant le fenêtrage de l'excitation et de la détection, on peut par exemple sélectionner les émissions de lumière de courte durée de vie qui peuvent être dues aux défauts cristallins. Les résultats sont présentés sur la figure 2.17.

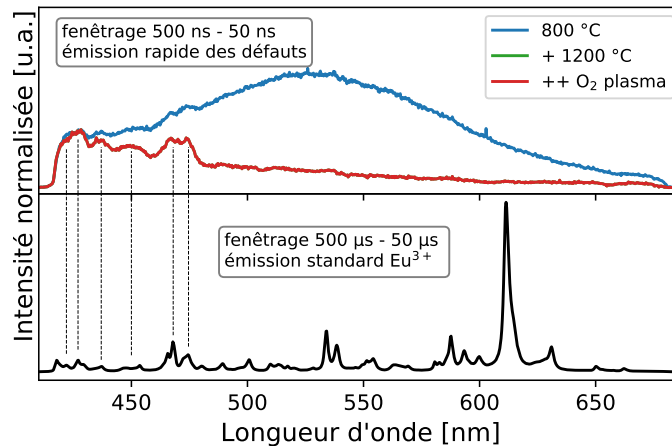


Fig. 2.17 Intensité d'émission des échantillons pour une excitation à 390 nm.

Dans l'échantillon recuit une seule fois à 800 °C, le fenêtrage temporel de 500 ns d'excitation puis de détection après 50 ns permet de mettre en évidence un massif très large centré autour de 525 nm. Lorsqu'on recuit cet échantillon à 1200 °C, ce massif disparaît et laisse apparaître certaines transitions rapides de l'euporium entre 400 et 500 nm, qu'on retrouve lorsqu'on utilise un fenêtrage de 500 μs d'excitation et de 50 μs d'attente avant mesure.

Une bande similaire mais centrée sur 465 nm a été observée avec des conditions d'expériences identiques dans des nanoparticules de Y_2O_3 dopées à 0,3 % et recuite à 1200

°C pendant 6 h [75]. Cette bande a aussi été observée dans un échantillon de céramique de Y_2O_3 dopée à 0,5 % non recuite [147] (mesure possible d'un T_2 d'environ 40 μ s sans recuit et d'environ 60 μ s avec recuit), ainsi que dans des couches minces de Y_2O_3 [148]. Dans chacun des cas, cette bande est attribuée à des centres F, qui sont des lacunes anioniques dont la charge a été compensée par piégeage d'électrons. De tels défauts modifient la densité d'état au voisinage de la bande de conduction. Ainsi, dans les couches minces, la bande d'énergie interdite est réduite d'environ 1 eV, et permet l'émission de lumière UV par ces défauts. Dans notre cas, le massif est décalé vers les énergies plus basses (465 nm \rightarrow 525 nm), ce qui peut montrer la présence de centres F dont l'énergie est différente.

L'expérience de photoluminescence résolue en temps montre alors une première différence dans les propriétés de luminescence des échantillons après traitement. Elle semble indiquer la présence de lacunes d'oxygène ayant piégé des électrons, qui disparaissent après traitement. Pour en savoir plus, une expérience de cathodoluminescence est mise en œuvre.

Cathodoluminescence

La cathodoluminescence est une technique de spectroscopie qui consiste à bombarder l'échantillon avec des électrons qui vont pénétrer plus ou moins profondément selon leur énergie et peupler la bande de conduction du matériau. Ils créent alors des paires électrons-trous qui vont se recombiner selon les propriétés du matériau (composition, défauts) et émettre de la lumière. Elle permet notamment l'identification local des défauts ponctuels et des impuretés responsables des propriétés de luminescence d'un matériau. La différence principale avec la photoluminescence est la possibilité de jouer sur la profondeur de pénétration des électrons pour localiser en trois dimensions les défauts révélés par cathodoluminescence. Elle est complémentaire à l'expérience précédente.

Pour réaliser les expériences de cathodoluminescence, les échantillons sont placés sur un *wafer* de silicium qui est inséré dans la chambre d'un microscope électronique à balayage. Un miroir sphérique motorisé et rétractable est placé entre l'échantillon et le point focal du faisceau d'électron, afin de collecter l'émission de fluorescence. Sa position est ajustée afin de maximiser le signal détecté, qui est enregistré grâce à une caméra CCD refroidie par effet Peltier. L'énergie du faisceau incident d'ion est de 10 keV. Les spectres sont enregistrés à température ambiante.

Les spectres sont normalisés à l'émission caractéristique de fluorescence de l'euporium à 612 nm. Des raies d'émission sont visibles entre 400 nm et 650 nm et correspondent aussi à des émissions de fluorescence des niveaux optiques de l'euporium. La seule différence entre les spectres réside dans l'intensité de la bande large présente entre 300 et 400 nm et centrée à 363 nm. Elle augmente en intensité après le recuit à 1200 °C puis diminue légèrement après le traitement par plasma d'oxygène, tout en restant largement supérieure à son intensité après le traitement à 800 °C.

Tout d'abord, cette bande n'est pas due à la présence d'ions euporium Eu^{2+} dans les échantillons. En effet, dans la littérature, la présence d'ions euporium Eu^{2+} se manifeste par une émission typique vers 400 nm, qui a déjà été mise en évidence par cathodoluminescence dans des nanophosphores de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ synthétisés par co-précipitation avec des taux de dopage en euporium de 2,5 à 7,5 % [149]. Dans notre cas, cette émission n'est

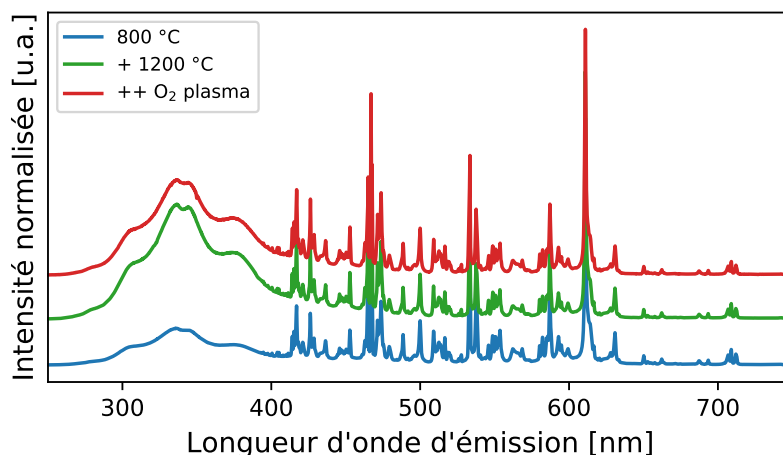


Fig. 2.18 Cathodoluminescence à température ambiante des trois échantillons étudiés.

pas visible, et par ailleurs, les conditions de traitement de chacun des échantillons (recuit sous air à $T > 800$ °C ou traitement plasma) sont très oxydantes et il est peu probable d'obtenir l'ion réduit Eu^{2+} à partir d'euprotium Eu^{3+} . De la même manière, la bande de transfert de charge avec l'euprotium est attendue vers 255 nm et ne peut pas être attribuée à la bande observée à 363 nm.

D'après une étude théorique sur les défauts ponctuels dans Y_2O_3 [37], cette bande peut être attribuée à des défauts ponctuels de type lacune d'yttrium V_Y ou interstice d'oxygène O_i . Ces défauts ont des niveaux d'énergie proches de la bande de valence de Y_2O_3 . La bande d'énergie interdite de Y_2O_3 est de l'ordre de 4 à 6 eV selon la pureté du matériau [150, 37]. Ainsi, les recombinaisons des paires électrons-trous avec des défauts dont les niveaux d'énergie sont proches de la bande de valence se font à haute énergie, avec émission d'un rayonnement proche UV.

L'évolution en intensité de la bande reste difficile à interpréter mais montre une réorganisation des défauts ponctuels selon le traitement utilisé. Ainsi, tout comme la photoluminescence résolue en temps, la cathodoluminescence met en évidence la présence de défauts ponctuels dans la matrice, ainsi qu'une variation de ces défauts entre les différents traitements. Des expériences en résonance paramagnétique électronique vont permettre de caractériser de façon plus approfondie certains de ces défauts.

2.3.2 Étude par résonance paramagnétique électronique

Principes [151, 152, 153]

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique de spectroscopie analogue à la résonance magnétique nucléaire. La RPE est une technique puissante d'identification et de caractérisation d'espèces possédant un spin électronique non nul. Tout comme en RMN, où les différentes résonances du proton renseignent sur la structure d'une molécule, les spectres en RPE dépendent des spins électroniques présents dans le matériau.

Pour l'étude des terres rares, les ions Kramers, comme l'erbium, l'ytterbium, le cérium,

le néodyme, ... sont actifs en RPE et peuvent être étudiés par cette méthode. Dans notre cas, l'euporium est un ion non-Kramers ou diamagnétique, qui ne possède pas d'électron non-apparié. Il n'est pas actif en RPE et ne peut donc pas être détecté par cette méthode. En revanche, dans Y_2O_3 , certains défauts ponctuels ont des électrons non-appariés, suivant leur charge. Typiquement, les défauts comme les lacunes d'oxygène mentionnées précédemment peuvent piéger un ou deux électrons et former ce qu'on appelle des centres F. En particulier, les centres F^+ qui résultent du piégeage d'un électron par une lacune d'oxygène sont actifs en RPE et peuvent être détectés. D'autres défauts de l'oxygène, comme les oxygènes interstitiels, peuvent être plus ou moins chargés et possèdent des électrons qui sont actifs en RPE. De la même manière, les défauts de l'yttrium comme les lacunes chargées positivement qui vont piéger des trous ou les yttrium interstitiels qui apportent des charges positives peuvent être détectables en RPE tant qu'ils possèdent un électron non apparié. Cette méthode va donc permettre d'identifier et de caractériser la variation de certains défauts ponctuels mis en évidence dans les expériences précédentes.

Le principe de la RPE repose sur l'effet Zeeman : un champ magnétique lève la dégénérescence d'un état d'énergie de spin S en $2S + 1$ niveaux Zeeman, ayant chacun un nombre quantique de spin magnétique m_s qui varie par pas de 1 entre $-S$ et S . Plus le champ magnétique est intense, plus la séparation des niveaux d'énergie est importante. Dans le cas d'un électron non apparié, on observe la séparation en deux niveaux $|\pm 1/2\rangle$. Tout comme en RMN, il est alors possible de faire varier en fréquence un champ magnétique et d'observer une résonance avec la transition de spin électronique. La résonance va renseigner sur la nature de l'espèce paramagnétique, mais aussi sur sa quantité, lorsqu'on dispose d'un étalon, puisque la RPE est une méthode très sensible qui permet de détecter des espèces paramagnétiques avec des concentrations de l'ordre du ppm.

Pour un électron libre, la différence d'énergie entre les deux niveaux de spin électronique sous un champ magnétique H est donnée par $g\mu_B H$ où μ_B est le magnéton de BOHR et g le facteur de LANDÉ. Pour un électron, il vaut $g_e = 2.0023$. Pour un électron non-apparié dans une espèce paramagnétique, le facteur g effectif est calculé selon :

$$g = \frac{\hbar\omega}{\mu_B H} \quad (2.2)$$

La fréquence de transition reflète la valeur du facteur g de l'espèce. Cette valeur dévie d'autant plus de la valeur du facteur g de l'électron libre que le couplage spin-orbite est important. Ce couplage dépend principalement de la distance entre l'électron, les noyaux et la charge du noyau. Ainsi, la détermination du facteur g d'après des spectres de RPE permet une identification des espèces paramagnétiques présentes dans un système.

L'allure particulière des spectres de RPE est due à la détection synchrone mise en place dans les équipements RPE. Un champ magnétique oscillant à fréquence fixe est utilisé pour sonder les séparations Zeeman dues à un champ magnétique statique qu'on fait varier. Le champ magnétique oscillant est dans le domaine micro-ondes. Il existe plusieurs bandes micro-ondes utilisées pour sonder des espèces : la bande S travaille à 3 GHz, la bande X à 9,7 GHz, la bande Q à 35 GHz, ... Plus les fréquences sont élevées, plus le champ statique doit être intense pour observer des résonances. Dès lors que la séparation des niveaux d'énergie sous l'action du champ B_0 correspond à la fréquence du champ oscillant B_1 , il y a résonance de la transition.

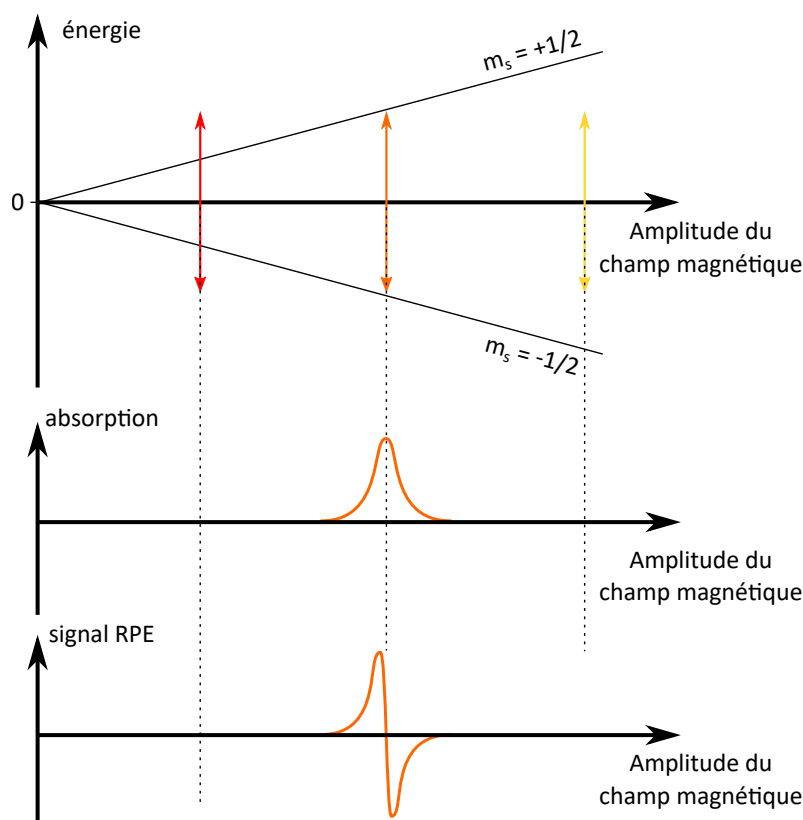


Fig. 2.19 Schéma représentant la résonance paramagnétique électronique suite à la séparation magnétique des niveaux de spin électronique.

Dans notre cas, les spectres RPE sont enregistrés en bande X grâce à un appareil Bruker Elexsys E500 à diverses températures, pour une puissance micro-onde incidente de champ magnétique de 10,12 mW.

Résultats

Pour déterminer plus finement les différences entre le traitement thermique et le traitement par plasma d'oxygène, les échantillons sont examinés en RPE à différentes températures afin de déterminer les différences dans les résonances électroniques. Les premiers résultats des expériences de RPE sont présentés sur la figure 2.20.

Tout d'abord, deux centres apparaissent à 100 K dans les deux échantillons. Les facteurs g associés à ces centres sont $g_I = 2,0040$ et $g_{II} = 1.967$. Dans l'oxyde d'yttrium non-dopé sous forme de micro-bâtonnets, on retrouve des signaux proches du centre I avec $g = 2,00$ [154]. D'après la même étude, l'ajout d'euprotium dans la matrice modifie le facteur g du centre I qui vaut alors 2,0040. Dans la céramique, le facteur g de ce signal vaut 2,0029 [147]. Une modification similaire est retrouvée lorsque l'oxyde d'yttrium est dopé à l'erbium ou mixé avec de l'oxyde de calcium : le facteur g devient fortement anisotrope et ses valeurs pour le centre I sont alors respectivement $g_{\parallel} = 2,0415$ et $g_{\perp} = 2,0056$ pour le dopage à l'erbium [155] et $g_{\parallel} = 2,040$ et $g_{\perp} = 2,0030$ pour le mixage à l'oxyde de calcium [156]. Ces études attribuent toutes ce signal à l'insertion d'un ion

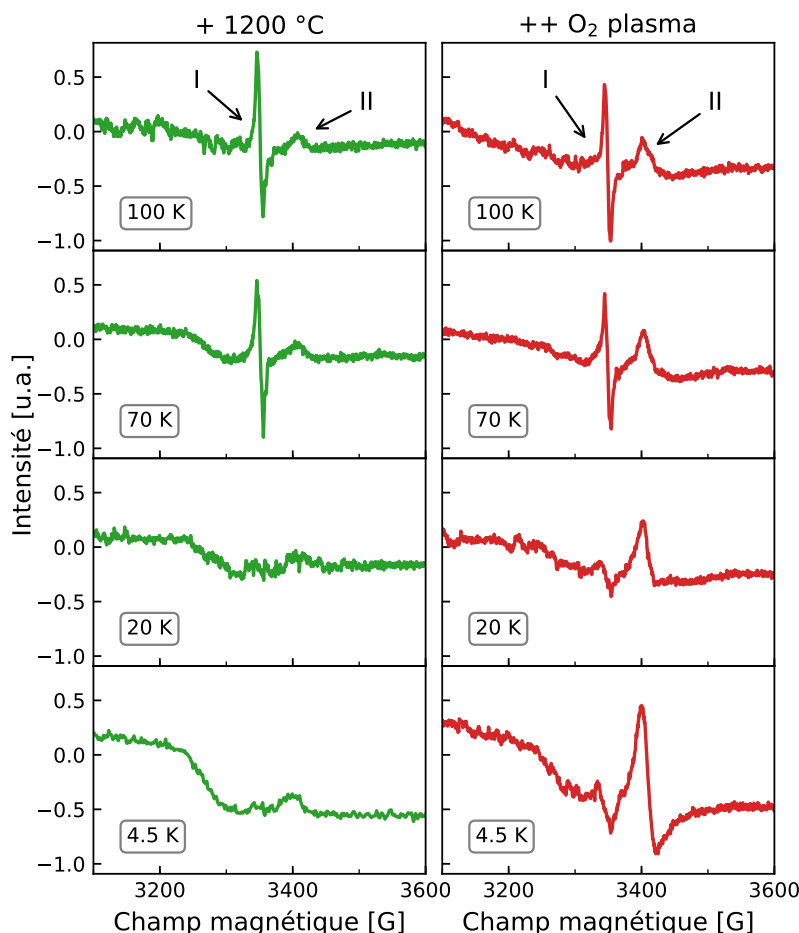


Fig. 2.20 Spectres de résonance paramagnétique électronique pour l'échantillon avant et après traitement par plasma d'oxygène. Les deux signaux visibles sont étiquetés I et II.

superoxyde O_2^- dans le réseau, aussi appelé oxygène interstitiel O_i . Ce défaut est créé par adsorption d'oxygène sur le matériau puis par diffusion dans la matrice cristalline. Dans notre matériau, aux mêmes températures, le signal I ne varie pas significativement après le traitement par plasma d'oxygène, même si on note sa présence légèrement plus importante à 4,5 K.

De la même manière, le signal du centre II est retrouvé en partie dans les études citées précédemment. Typiquement, le signal est attribué à des centres F^+ issus de centres F qui sont des lacunes anioniques dont la charge est compensée par le piégeage d'un ou plusieurs électrons. Dans notre cas, comme précisé précédemment, le centre F^+ est une lacune d'oxygène ionisée une fois, c'est-à-dire que la charge n'a été compensée que partiellement par le piégeage d'un seul électron. Dans l'oxyde d'yttrium pur et dopé à l'euprimum, la valeur du facteur g de ce signal vaut 1,969. Dans la céramique, le facteur g vaut 1,970. Ce type de défaut donne un signal observé en RPE avec peu d'anisotropie pour l'oxyde d'yttrium dopé à l'erbium avec des facteurs $g_{\parallel} = 1,974$ et $g_{\perp} = 1,967$ [155], et pour l'oxyde d'yttrium stabilisé à la zircone ZrO_2 avec des facteurs $g_{\parallel} = 1,996$ et $g_{\perp} =$

1,972 [157]. Dans les deux dernières études citées, il est précisé que les centres F^+ sont associés à des centres F neutres à proximité dans la matrice. Dans notre matériau, ce signal prédomine à basse température après traitement par plasma d'oxygène, là où il est quasi-absent à la même température après un simple recuit à 1200 °C. Ainsi, on peut conclure que le traitement plasma augmente la proportion de centres F^+ par rapport aux oxygènes interstitiels.

Pour essayer de mieux comprendre les effets du traitement plasma et séparer ses effets du recuit à 1200 °C, une étude additionnelle a été conduite sur un échantillon de nanoparticules de diamètre moyen 60 nm recuit une fois à 800 °C. Cet échantillon est étudié en RPE avant et après traitement par plasma d'oxygène. Les résultats de cette étude sont donnés sur la figure 2.21.

Sur cette figure, les centres I et II sont attribués comme précédemment aux oxygènes interstitiels et aux centres F^+ . On constate qu'à toute température, le centre I est bien plus intense après traitement par plasma d'oxygène qu'avant avec un simple recuit à 800 °C. Le signal des oxygènes interstitiels est faible pour le recuit à 800 °C, tout comme celui des centres F^+ . Ce dernier signal n'est pas visible après traitement plasma, à cause du signal de l'oxygène interstitiel qui masque sa contribution. Ainsi, dans ce cas, le traitement par plasma d'oxygène augmente la quantité d'oxygène interstitiel et on ne peut pas conclure sur la proportion des centres F^+ .

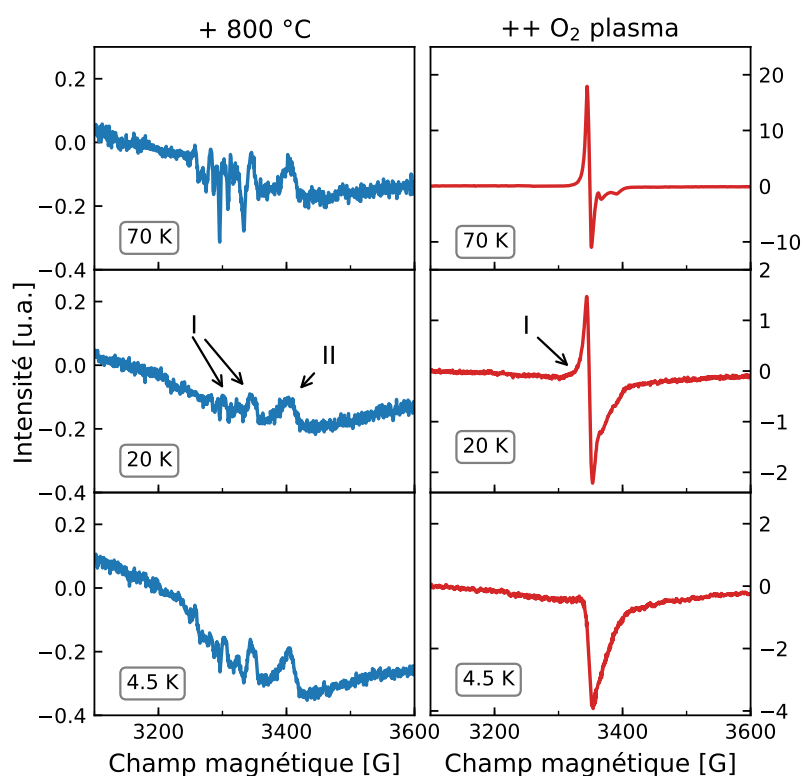


Fig. 2.21 Spectre de résonance paramagnétique électronique pour l'échantillon de particules de diamètre moyen 60 nm avant et après traitement par plasma d'oxygène. Les deux signaux sont étiquetés I et II.

2.3.3 Discussion sur les effets structuraux du traitement

Les traitements plasma sont généralement employés pour provoquer des réactions chimiques à la surface des matériaux. Par exemple, un traitement plasma peut être utilisé pour former une couche ultrafine polymérique à la surface de particules d'alumine Al_2O_3 afin d'en modifier les propriétés intrinsèques à l'échelle nanométrique [158]. Mais plus généralement, ce sont les propriétés de « nettoyage » du plasma qui sont utiles, et la modification de la réactivité de surface. Les plasmas contiennent des espèces hautement réactives qui vont réagir avec les impuretés à la surface des matériaux et les éliminer. En particulier, les plasmas d'oxygène peuvent être utilisés pour traiter la surface des matériaux afin de les nettoyer [159]. Ils peuvent aussi améliorer certaines propriétés de surface, comme l'énergie d'adhésion [160] ou même les propriétés optiques de système en contact avec le matériau [161].

Il a été montré qu'un tel effet de nettoyage se produisait en quelques secondes [162] là où l'étude sur le temps de traitement a montré une variation des effets sur la cohérence optique pendant quelques minutes de traitement. Par ailleurs, les deux premières caractérisations des traitements avec des techniques de spectroscopie infrarouge et d'émission de fluorescence montrent qu'il reste des impuretés en volume ou en surface des matériaux, et que celles-ci ne sont pas corrélées aux variations de T_2 . Ainsi, compte tenu de ces résultats, l'hypothèse que la variation de temps de cohérence est corrélée à la surface des nanomatériaux n'est pas compatible avec nos résultats.

L'étude du plasma a révélé qu'il était constitué majoritairement d'oxygène atomique radicalaire, et l'étude de l'influence de différentes atmosphères de traitement thermique ou de traitement plasma a montré que la présence de cet oxygène dans le traitement était corrélée à l'augmentation du temps de cohérence. Par ailleurs, les résultats de résonance paramagnétique électronique font état d'une augmentation importante des défauts de type oxygène interstitiel après traitement, qui est corroborée par les résultats de cathodoluminescence. La haute température de 1200 °C du traitement thermique ainsi que la température importante de 500 °C des particules lors du traitement plasma laisse penser qu'il y a une diffusion d'oxygène dans les matériaux lors des traitements. Comme le traitement plasma contient de l'oxygène atomique radicalaire, contrairement au traitement thermique qui ne contient que de l'oxygène moléculaire, il est possible que l'augmentation du temps de cohérence soit corrélée à la diffusion plus efficace de l'oxygène atomique dans les nanoparticules.

Comme mentionné précédemment, l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est un matériau très hygroscopique, en raison de sa permittivité diélectrique élevée, liée à la présence importante de lacunes d'oxygène dans le réseau. Les lacunes modifient la réactivité de surface du matériau et augmentent l'affinité de la surface pour l'oxygène [163]. La présence de lacunes dans les oxydes est un fait connu dans la communauté des matériaux, toutefois dans notre cas, la résonance paramagnétique électronique et la photoluminescence résolue en temps ont mis en évidence une variation des défauts ponctuels de type centres F et centres F^+ , qui sont des lacunes d'oxygène ayant piégé un ou deux électrons. La disparition du massif d'émission observé en photoluminescence lorsqu'on traite le matériau par un deuxième recuit à 1200 °C semble indiquer qu'une partie des lacunes est compensée dans ce processus. Cette hypothèse est par ailleurs supportée par la diffusion importante d'oxygène

dans les matériaux, discutée dans le paragraphe précédent.

En s'intéressant à l'étude théorique des défauts dans Y_2O_3 [37] figure 2.22, on se rend compte que les niveaux d'énergie des différents défauts de l'oxygène interstitiel sont plus proches de la bande de valence que de la bande de conduction. À l'inverse, les niveaux d'énergie des lacunes d'oxygène sont très proches de la bande de conduction.

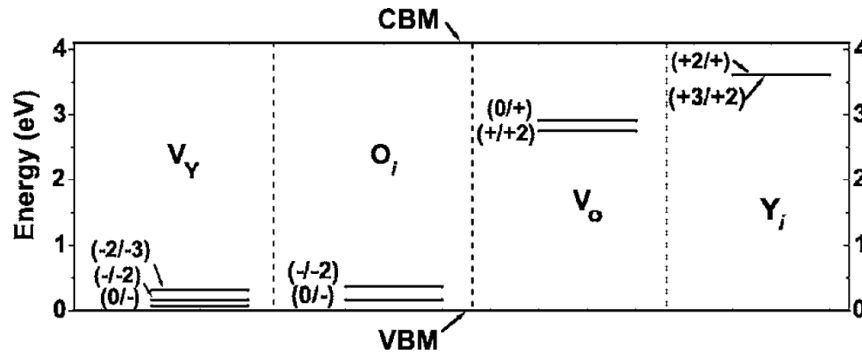


Fig. 2.22 Représentation de la structure énergétique des défauts ponctuels dans Y_2O_3 d'après [37]. CBM, Bande de conduction ; VBM, bande valence.

Comme la cohérence quantique optique est très sensible aux défauts dans les matériaux, on peut émettre l'hypothèse que les lacunes d'oxygène dégradent la cohérence via leur structure énergétique. Les charges mobiles du réseau peuvent fluctuer entre la bande de conduction et les différents niveaux d'énergie des lacunes. Ainsi, lorsqu'on passe dans un matériau dont les défauts sont majoritairement des oxygènes interstitiels, les fluctuations avec les lacunes d'oxygène sont réduites.

Cette hypothèse permet premièrement de discuter la contraction de la maille cristalline observée en DRX. En effet, dans la littérature, les lacunes d'oxygène ont un effet sur la maille cristalline : selon leur charge et la taille des cations du réseau, elles peuvent dilater la maille [164, 165] ou à l'inverse, la compresser [166, 167]. Généralement, une lacune d'oxygène chargée deux fois positivement aura tendance à augmenter la répulsion sur les cations environnants, et dilater la maille. En revanche, un centre F^+ irait dans le sens d'une compression, par interaction de l'électron piégé avec les cations. L'augmentation significative des centres F^+ observé en RPE est cohérente avec la compression de la maille observée en DRX, selon cette hypothèse.

2.4 Conclusion du chapitre et points-clé

L'ensemble du chapitre a permis de mieux comprendre la relation structure propriétés dans les nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$. En partant d'un constat simple suite à une expérience de traitement des particules par plasma d'oxygène, menée pour essayer de comprendre l'origine des différences mesurées de temps de cohérence entre plusieurs échantillons, nous avons pu mieux comprendre l'influence des défauts sur la cohérence optique, et raffiner les hypothèses émises dans les travaux précédents.

L'augmentation du temps de cohérence suite au traitement plasma est due à un changement dans la nature et les proportions des défauts ponctuels contenus dans l'oxyde

d'yttrium. Ces défauts se couplent plus ou moins avec les ions europium et ont une influence sur la décohérence. L'hypothèse selon laquelle la décohérence observée à l'échelle nanométrique était principalement due à des fluctuations de charges en surface du matériau a été invalidée par une série d'expériences de surface réalisées sur un échantillon de nanoparticules de diamètre moyen 100 nm. La mise en évidence d'impuretés résiduelles avant et après traitement plasma et l'absence d'effet du traitement sur les temps de vie optiques des ions europium permettent d'affirmer que les impuretés en surface du matériau, porteuses de charges ou non, ne dominent par les phénomènes de décohérence à cette échelle. En revanche, les expériences de luminescence ont pu mettre en évidence un changement dans les défauts ponctuels du matériau, attesté également par une augmentation de la largeur inhomogène et une contraction du réseau cristallin visible en DRX. L'étude en RPE des échantillons a permis d'identifier une partie des changements dans la répartition et la présence de ces défauts ponctuels. L'apparition de centres F^+ suite au traitement plasma montre que les électrons des centres F présents avant traitement sont piégés. L'augmentation en parallèle du temps de cohérence semble indiquer que les fluctuations de champs électriques dues à ces électrons sont principalement responsables du déphasage restant dans les nanoparticules. Ainsi, le modèle de charge de surface présenté n'est que partiellement valide ; on peut toujours supposer que les charges électriques fluctuantes sont responsable du déphasage, mais elles ne se situent pas en surface et sont liées à la nature et à la concentration des défauts ponctuels du matériau.

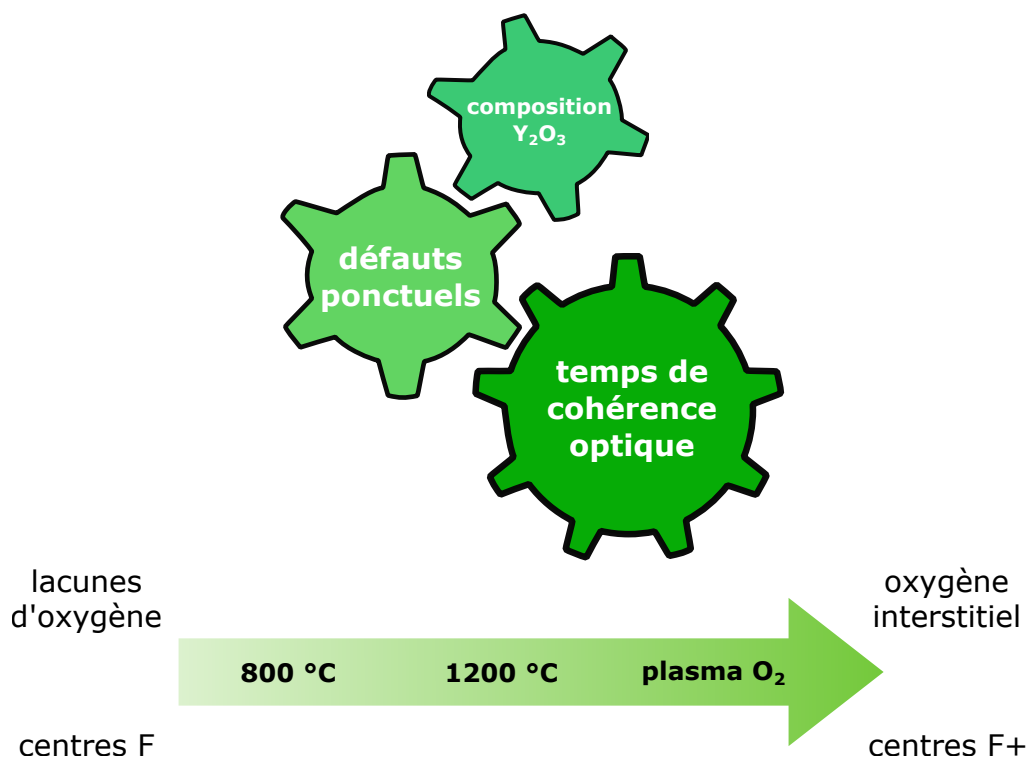


Fig. 2.23 Relation structure propriétés étudiée sur des nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ dans ce chapitre.

L'étude des différents traitements montre que la diffusion d'oxygène dans la matrice

de Y_2O_3 joue un rôle déterminant dans les propriétés de cohérence optique des nanoparticules. Le recuit haute température à 1200 °C a l'avantage de permettre une bonne diffusion de l'oxygène dans le réseau mais peut provoquer l'agrégation des particules lorsque celles-ci sont trop petites. Le traitement par plasma d'oxygène permet aussi la diffusion d'oxygène au sein de la matrice et ce sans agrégation. La rapidité du traitement plasma et son efficacité en font un traitement extrêmement intéressant pour l'étude des particules de petites tailles, puisqu'il permet d'observer une cohérence optique en limitant l'agrégation. C'est ce type de traitement qui a permis l'étude des propriétés optiques réalisées dans le chapitre 1.

Après avoir identifié structurellement les différences provoquées par le traitement de plasma d'oxygène, il est nécessaire d'étudier en spectroscopie optique les atomes d'euprium dans les nanoparticules de Y_2O_3 , afin de mieux comprendre les mécanismes et les dépendances de la décohérence avec le traitement plasma. Cette étude est présentée par la suite dans le chapitre 3.

Points clés

- Un traitement par plasma d'oxygène pendant quelques minutes permet de réduire la largeur homogène des nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ jusqu'à 110 kHz.
- L'étude des impuretés à la surface des nanoparticules par spectroscopie infrarouge et spectroscopie de déclin de fluorescence permet d'affirmer que ces impuretés ne sont pas responsables de la modification des propriétés de cohérence.
- Les expériences de luminescence et de RPE ont permis d'identifier un changement important dans la proportion des défauts ponctuels de type oxygène interstitiels O_i et centres F^+ suite au traitement plasma.
- L'amélioration des propriétés de cohérence des nanoparticules après recuit est imputée à une compensation des lacunes d'oxygène tandis que l'amélioration supplémentaire observée par traitement plasma proviendrait de la réduction des fluctuations volumiques de charges par un piégeage qui résulte d'une modification de la répartition des défauts ponctuels.
- Le traitement plasma peut être utilisé pour obtenir plus rapidement et sans agrégation des nanoparticules de petites tailles avec des bonnes propriétés de cohérence optique.

CHAPITRE 3

Étude par spectroscopie optique cohérente de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de 100 nm de diamètre

Sommaire

3.1	Préliminaires	88
3.1.1	Objectifs	88
3.1.2	Influence des charges	89
3.1.3	Échantillons étudiés	90
3.2	Caractérisations de base	91
3.2.1	Diffusion spectrale instantanée	92
3.2.2	Spectre d'excitation d'écho de photons	94
3.2.3	Influence du champ magnétique	97
3.2.4	Conclusion	102
3.3	Diffusion spectrale	103
3.3.1	Écho stimulé de photons et méthodes expérimentales	103
3.3.2	Mécanismes usuels	105
3.3.3	Résultats	106
3.4	Dépendance en température	108
3.4.1	Modèles classiques	109
3.4.2	Mesure par écho de photons	112
3.4.3	Mesure par creusement de trou spectral	115
3.5	Conclusion du chapitre et points-clé	121

La réduction en taille des nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ est un point clé du développement de ce matériau dans le cadre d'applications pour les technologies optiques quantiques comme le couplage à des micro-cavités optiques ou la miniaturisation de systèmes déjà existants. Mais qu'en est-il des propriétés optiques d'intérêt ? Comme présenté en introduction, le passage à l'échelle nanométrique est susceptible de dégrader certaines propriétés. Après l'étude des défauts réalisée dans le chapitre 2, ce chapitre vise à mieux comprendre les mécanismes de déphasage liés aux changements des populations de défauts qui modifient la largeur homogène du système, afin de pouvoir optimiser par la suite le matériau.

3.1 Préliminaires

3.1.1 Objectifs

Compte tenu des résultats énoncés précédemment et des objectifs du projet européen NANOQTECH, l'objectif de ce chapitre est d'étudier par spectroscopie optique les nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de 100 nm de diamètre moyen. Le but est de déterminer les mécanismes de déphasage pour ensuite pouvoir optimiser le matériau ou les conditions de mesures (champ magnétique, température...).

La largeur homogène d'un ensemble d'ions reflète les processus dynamiques qui affectent leur environnement local. Faisant suite à l'introduction générale (cf. équation 2), son expression peut être écrite en listant les catégories d'interactions comme il suit :

$$\Gamma_{\text{hom}} = \Gamma_{\text{pop}} + \underbrace{\Gamma_{\text{ion-ion}} + \Gamma_{\text{ion-spin}} + \Gamma_{\text{phonons}} + \Gamma_{\text{TLS}}}_{\Gamma_{\text{interactions}}} . \quad (3.1)$$

Γ_{pop} est la contribution du temps de vie de l'état excité de la transition T_1 tel que $\Gamma_{\text{pop}} = (2\pi T_1)^{-1}$ et limite le temps de cohérence de la transition par la relation $T_2 = 2T_1$. Il établit une largeur minimale de transition. $\Gamma_{\text{ion-ion}}$ regroupe les interactions faisant intervenir les ions europium. Cette contribution est due à l'ISD (*Instantaneous Spectral Diffusion*) qui provoque des variations aléatoires de fréquence à cause des variations locales de moment dipolaire électrique de l'état excité $^5\text{D}_0$. $\Gamma_{\text{ion-spin}}$ recense toutes les interactions avec les spins de la matrice, qu'ils proviennent du réseau cristallin ou de défauts. Étant donné que l'isotope le plus abondant (99,7%) de l'oxygène possède un spin nucléaire nul, les interactions avec le réseau cristallin se font seulement avec l'yttrium, qui possède un spin nucléaire $I = 1/2$. Elles induisent des retournements de spins qui provoquent des fluctuations du champ magnétique vu par les ions europium, et sont responsables de l'élargissement. Γ_{phonons} correspond au terme d'élargissement provoqué par interaction avec les phonons du réseau cristallin et Γ_{TLS} au terme d'interaction des défauts structuraux de type TLS (*Two-Level System*, système à deux niveaux).

Plus de détails sur la nature des interactions sont donnés dans les sections suivantes qui constituent le chapitre, où elles sont discutées en regard des effets qu'elles produisent. En effet, il est possible de grouper artificiellement les termes d'élargissement de la largeur homogène non plus selon leur nature mais selon leurs effets principaux, en gardant en tête qu'il reste des couplages du fait des conditions expérimentales. Par exemple, les interactions TLS causent un élargissement à basse température, mais peuvent aussi contribuer à de la diffusion spectrale dans le matériau par d'autres mécanismes. De même, les TLS peuvent induire des fluctuations magnétiques qui contribuent au déphasage par interaction magnétique dipôle-dipôle avec les ions. Ainsi, en recensant les principaux mécanismes de déphasage rencontrés dans la largeur homogène d'un ensemble, on peut écrire la largeur totale comme :

$$\Gamma_{\text{hom}} = \Gamma_{T_1} + \Gamma_{\text{ISD}} + \Gamma_{\text{mag}} + \Gamma_{\text{SD}} + \Gamma_{\text{temp}} \quad (3.2)$$

Cette façon d'écrire la largeur homogène va structurer ce chapitre ; chacune des contributions est quantifiée au fur et à mesure et permet d'expliquer au mieux le déphasage observé dans les nanoparticules. Ainsi, les contributions à l'ISD et les perturbations magnétiques sont examinées dans la section 3.2. Les contributions SD (*Spectral Diffusion*,

diffusion spectrale) sont étudiées dans la section 3.3 et les interactions dépendantes de la température sont étudiées section 3.4. Ces observations permettront au bout du chapitre de discuter les causes des différences de propriétés observées avec d'autres matériaux comme le cristal massif, la céramique transparente ou encore les nanoparticules de plus grosse taille. Le résumé des différentes largeurs homogènes maximales mesurées dans les matériaux de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ est rappelé dans le tableau 3.1.

Matériau	T_2 optique [μs]	Γ_{hom} [kHz]
Cristal massif [29]	1100 (1,9 K)	0,290
Céramique [147, 77]	80 (1,7 K, 2,3 T)	3,4
Nanocristaux agrégés ($\sim \mu\text{m}$), cristallites 60 nm [74]	3,7 (1,3 K)	86
Nanoparticules 400nm, cristallites 130 nm [76]	7 (1,3 K)	45

TABLE 3.1 – Résumé des mesures de temps de cohérence pour différents matériaux $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Les valeurs de champs magnétiques ne sont mentionnées que lorsqu'elles diffèrent de zéro.

3.1.2 Influence des charges

La dernière étude spectroscopique optique en date a été réalisée sur des particules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de diamètre moyen 400 nm [76]. Dans ce matériau, la largeur homogène optique en dessous de 3 K atteint une limite qui ne peut pas être expliquée par les phénomènes rencontrés dans le matériau massif. Une des hypothèses avancées est alors la présence de charges électriques à la surface des nanoparticules, qui seraient responsables du déphasage optique supplémentaire. En effet, lors du passage du matériau massif au matériau nanométrique, le rapport surface – volume augmente rapidement en $1/r$ et des effets de surface, négligeables pour les matériaux massifs, doivent être pris en compte. Toutefois, les résultats du chapitre 2, portant sur l'étude du traitement plasma, ont montré que la décohérence n'était pas corrélée aux impuretés et défauts de surface mais plutôt aux défauts ponctuels en volume, comme les lacunes d'oxygène, qui peuvent interagir avec les électrons de la bande de conduction.

L'influence des charges électriques est liée au déplacement Stark et l'effet que peut avoir un champ électrique local sur une transition optique. Une étude approfondie de l'influence du champ électrique sur la cohérence quantique optique des nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de 100 nm de diamètre moyen est présentée le chapitre 5. Pour le moment, il faut simplement garder en tête que ce phénomène provoque un élargissement supplémentaire de la transition optique par effet Stark. Pour une particule sphérique de Y_2O_3 de volume V et comportant un ensemble d'ions Eu^{3+} répartis aléatoirement au sein de la sphère, une charge Δq va exercer un champ électrique sur les ions europium situés à distance r via la relation :

$$\mathbf{E}(r) = \frac{\Delta q}{4\pi\epsilon_0\kappa r^3} \mathbf{r} \quad (3.3)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide, κ est la constante diélectrique relative de Y_2O_3 et est égale à 15 [168]. Chaque ion europium ressent le champ électrique par effet Stark, qui produit un déphasage linéaire en champ :

$$\Delta\nu = \mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(r). \quad (3.4)$$

avec k le coefficient Stark du matériau. Les variations aléatoires de ce déphasage donnent lieu à un élargissement qu'on peut noter $\Gamma_{\text{Stark}}(r)$. Théoriquement, l'effet Stark dépend de l'orientation du cristal. L'orientation aléatoire des nanoparticules et des cristallites par rapport au champ reviendrait à considérer une distribution de coefficient Stark sur l'ensemble des ions. Toutefois, par souci de simplicité, on peut considérer que les ions sont alignés en chaque point de la sphère avec le champ créé par une charge ponctuelle. Ainsi, en supposant que la seule source de déphasage provient de cet effet, il reste à calculer :

$$\Gamma_{\text{Stark}}(r) = \int_V \exp[-2\pi\tau\Delta\nu]dV \quad (3.5)$$

qui revient à mesurer le déphasage induit pendant le délai optique τ lors d'une expérience d'écho de photons à deux impulsions.

Ce modèle permet par exemple de déterminer les inhomogénéités de champ selon la distance de l'ion par rapport à la charge. Ainsi, Bartholomew et coll. [76] ont déterminé le déphasage produit par les fluctuations de charges en supposant qu'elles étaient présentes à la surface des particules. Des ions directement adjacents à la charge subissent un déphasage optique supérieur à 3 MHz là où ceux à une distance de 400 nm ne voient qu'un ajout de 250 kHz à la largeur homogène. La connaissance du déphasage optique « manquant » à expliquer dans Γ_0 permet ainsi d'estimer une densité surfacique des charges σ *via* la mise à l'échelle d'une charge coulombienne unique à un nombre de charge $N = \sigma\pi d^2$. En supposant que le nombre fluctue en $\pm\sqrt{N}$, le champ électrique créé fluctue lui en \sqrt{N}/N . Ajuster la valeur de la densité surfacique de charge permet alors d'ajuster les fluctuations en champ électrique qui permettent d'expliquer le déphasage optique restant. Pour des particules de 400 nm de diamètre, une densité surfacique de charge de $\sigma = 8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ produit un élargissement par fluctuations des charges en surface de $\sim 35 \text{ kHz}$, qui permet d'expliquer la majeure partie de la largeur homogène de 45 kHz mesurée dans cette étude.

Compte tenu des résultats, conclusions et hypothèses formulées dans le chapitre 2 concernant le traitement par plasma d'oxygène, il est peu probable qu'un tel modèle puisse expliquer le déphasage observé dans les particules de 100 nm de diamètre en moyenne. Néanmoins, ce modèle sera discuté en fin de chapitre, lorsque les autres contributions à la largeur auront été identifiées.

3.1.3 Échantillons étudiés

Dans tout le chapitre, les échantillons sont les mêmes que dans le chapitre 2 : l'échantillon *brut* est l'échantillon de particules de 100 nm de diamètre de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopé à 0,3 % et recuit une deuxième fois à 1200 °C. L'échantillon *traité* est le même échantillon traité 2×3 min par un plasma d'oxygène. L'échantillon de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopées à 0,5 % avec une taille moyenne de 400 nm précédemment étudié [76] est généralement utilisé comme un point de référence.

Les différentes caractérisations optiques et structurales de ces matériaux peuvent être trouvées dans le chapitre précédent. À titre de rappel, les valeurs principales des paramètres des particules sont rassemblées dans le tableau 3.2 et les déclins d'échos associés

enregistrés à 1,4 K sont présentés figure 3.1. Pour l'échantillon traité, un ajustement bi-exponentiel donne de meilleurs résultats qu'un ajustement simple exponentiel avec un temps de cohérence rapide de 2,4 μs et un temps de cohérence lent de 9,1 μs , là où la mesure par simple exponentielle donne une valeur de 5,7 μs . Généralement, l'ajustement du temps de cohérence lent avec une précision raisonnable nécessite un très bon rapport signal sur bruit, que nous n'avons pas atteint dans la plupart de nos expériences. Ainsi, sauf indication contraire, le temps de cohérence sera calculé par intégration du signal, selon la formule :

$$T_2 = \frac{\int_{t_i}^{t_f} t \cdot I(t) dt}{\int_{t_i}^{t_f} I(t) dt} . \quad (3.6)$$

Elle permet alors de prendre en compte les deux composantes en une valeur moyenne, là où l'ajustement mono-exponentiel commet des erreurs sur l'une des deux composantes. Lorsque le déclin est exponentiel, le temps de cohérence mesuré calculé par intégration est égal à celui calculé par ajustement. Pour l'échantillon traité, le temps de cohérence par intégration du signal donne une valeur moyenne de 4,8 μs .

Échantillon	Diamètre moyen [nm]	Taille des cristallites [nm]	Largeur inhomogène [GHz]	Largeur homogène [kHz]
Brut	102 ± 17	111 ± 13	11	167
Traité	100 ± 31	121 ± 16	27	66
Référence 400 nm [76]	400 ± 80	130 ± 10	16	45

TABLE 3.2 – Résumé des paramètres pour les différents échantillons.

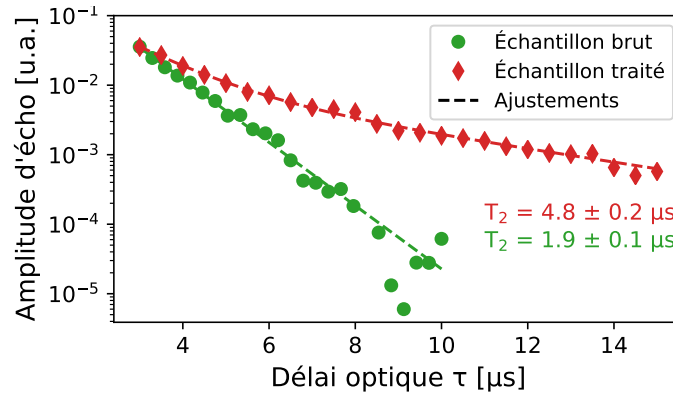


Fig. 3.1 Déclins exponentiels des échantillons avec leurs ajustements.

3.2 Caractérisations de base

Cette partie regroupe les caractérisations spectroscopiques des mécanismes de déphasage liés à la diffusion spectrale instantanée, la dépendance en fréquence d'excitation et l'influence du champ magnétique. D'après les travaux portant sur les particules de 400 nm de diamètre en moyenne [76], on s'attend à ce que ces processus aient un faible impact sur la largeur homogène du système.

3.2.1 Diffusion spectrale instantanée

Théorie

Dans n'importe quelle mesure d'une cohérence quantique, il existe une possibilité d'induire de la décohérence par excitation de la transition d'intérêt, du simple fait de l'interaction lumière matière entre la source et le système cohérent. En effet, la lumière est absorbée et émise, et peut modifier le champ cristallin dans un cristal ou le champ électrique local autour des ions, modifiant ainsi les interactions à longue portée. Cet effet a été nommé *instantaneous spectral diffusion* en 1962 [169] dans un article sur la diffusion spectrale dans la décohérence de spins électroniques.

Considérons une excitation de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ dans un matériau dopé à l'euporium. La diffusion spectrale instantanée est un phénomène liée à la densité optique de puissance envoyée dans la transition. Lorsqu'un ion passe de l'état fondamental à l'état excité, son moment dipolaire électrique est modifié. Il exerce une influence dans son environnement local, et peut modifier la transition optique des ions voisins. Maintenant, dans un ensemble, chaque ion peut subir ce même phénomène. Selon que l'intensité laser est plus ou moins forte, le nombre d'ions qui vont passer dans l'état excité va changer. Pour une forte puissance, la probabilité que les ions se trouvent dans l'état excité est grande. Chaque ion va perturber son environnement et va ressentir la perturbation due au changement d'état des autres ions. Ainsi, les ions ressentent un champ local qui va modifier légèrement leur fréquence de résonance. De ce fait, la fréquence de la transition subit un décalage instantané dès que l'ion passe de l'état fondamental à l'état excité. S'il y a une grande densité d'excitation, la diffusion spectrale instantanée va élargir la largeur homogène et produire un déphasage supplémentaire de l'état cohérent. La diffusion spectrale instantanée est d'une certaine manière liée aux interactions dipôle-dipôle entre ions europiums.

Bien connue en RMN et RPE, l'influence de la diffusion spectrale instantanée sur la cohérence optique n'a été envisagée qu'en 1974 [170]. Ces travaux initiaux ont permis une décennie plus tard une étude complète des phénomènes de diffusion spectrale instantanée dans des matériaux dopés au terbium, montrant notamment que le terme Γ_{ISD} de l'équation 3.2 dépend linéairement de l'intensité du laser à longueur d'impulsion fixé, et ne dépend pas de la première impulsion optique dans la mesure par écho de photons [171]. De ce fait, la diffusion spectrale instantanée peut être considérée comme un biais de mesure dont il faut tenir compte lors de la manipulation cohérente d'une transition, ce qui a valu une étude plus systématique du phénomène dans les années suivantes.

Usuellement, dans les matériaux dopés terres rares, elle est limitée d'une part en veillant à ne pas envoyer trop de puissance incidente, et d'autre part en limitant le taux de dopage de la terre rare dans le matériau. En réduisant la concentration de la terre rare, on réduit les interactions entre les ions et ainsi, limite le processus de diffusion spectrale instantanée. Elle a déjà été observée dans un cristal massif de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopé à 0,3 % où sa contribution à la largeur homogène a été estimée à 1 kHz pour les puissances incidentes les plus faibles [29, 172]. Dans la céramique transparente $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, le faible taux de dopage à 0,5 % et la bande passante d'excitation inférieure à 1 MHz limitent la contribution de l'ISD à 700 Hz [77]. Dans l'étude spectroscopique précédemment réalisée

sur les particules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de 400 nm de diamètre en moyenne, la diffusion spectrale instantanée est inférieure à 2 kHz pour des densité de puissance d'excitation de 30 mW [76]. Dans notre cas, compte tenu des résultats sur les particules ($\Gamma_{\text{ISD}} < 2$ kHz) et la céramique ($\Gamma_{\text{ISD}} < 700$ Hz) pour un dopage à 0,5 % d'euporium, on s'attend à des résultats similaires pour les particules de 100 nm dopées à 0,3 %.

Méthodes

Pour mesurer ce paramètre, le temps de cohérence du système est mesuré par écho de photons à deux impulsions avec différentes puissances incidentes pour l'échantillon brut et l'échantillon traité. La source laser est fixée à $\lambda = 580.883$ nm. La lumière diffusée par l'échantillon sous forme de poudre est récupérée via deux lentilles convergentes qui focalisent le signal sur une photodiode avalanche. Le signal est enregistré par détection hétérodyne. Pendant la séquence d'écho de photons, le laser est scanné sur quelques GHz pour éviter un creusement de trou spectral. Le signal est enregistré à partir d'un délai optique de $3 \mu\text{s}$ pour s'affranchir du FID (*free induction decay*, décroissance libre de l'induction, un signal correspondant aux impulsions d'excitation).

La puissance incidente varie de 20 mW à 400 mW. De telles puissances sont nécessaires étant donné la diffusion importante de la lumière dans la poudre qui en dissipe une partie, et le fait que tous les ions ne sont pas optiquement actifs. En effet, on ne sonde qu'une petite partie de la largeur inhomogène avec le laser ($\Gamma_{\text{laser}} = 300$ kHz \ll $\Gamma_{\text{inhom}} = 10$ GHz). L'expérience est réalisée dans l'hélium gazeux à 1,4 K.

Résultats

Pour l'échantillon brut, tous les déclin ont une forme exponentielle. Pour des puissances d'entrée basses, le rapport signal sur bruit des mesures devient faible et explique les grandes barres d'erreurs estimée sur le temps de cohérence. Les points et les barres d'erreurs sont issus d'un ajustement exponentiel. Les résultats sont donnés figure 3.2a. Pour l'échantillon traité, les points sont issus du calcul du temps de cohérence par intégration. Les barres d'erreurs sont estimées par ajustement exponentiel aux données. Les résultats sont présentés figure 3.2b.

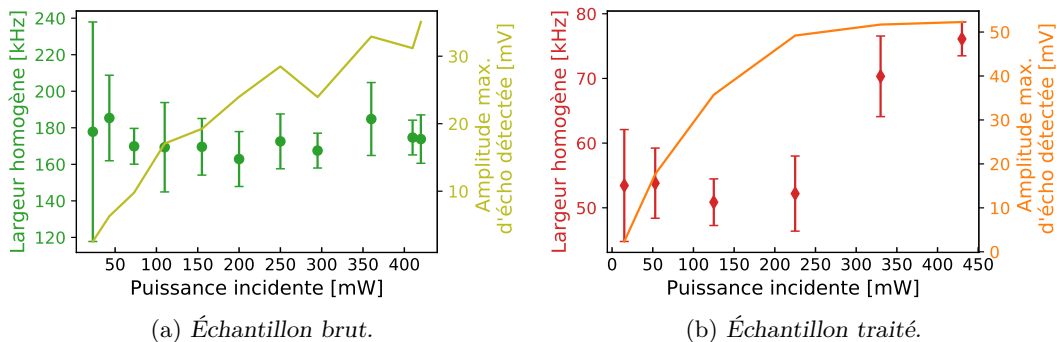


Fig. 3.2 *Largeur homogène et tension maximale collectée sur le détecteur en fonction de la puissance incidente.*

Pour l'échantillon brut, la largeur homogène est constante sur une plage de puissance

incidente. La valeur moyenne du temps de cohérence associé est de $1,9 \mu\text{s}$, qui correspond à la valeur mesurée en début de chapitre. La tension du signal d'écho augmente linéairement avec la puissance, et ne montre pas de signe de saturation, ni d'échauffement trop important de la poudre qui pourrait faire diminuer le T_2 par effet thermique. Ainsi, on peut étudier la largeur homogène avec des puissances d'entrée aussi hautes que 400 mW , ce qui permet de maximiser le signal détecté par la photodiode, et améliorer le rapport signal sur bruit des mesures.

Pour l'échantillon traité, la largeur homogène est constante jusqu'à 200 mW et augmente après cette valeur. La tension du signal d'écho augmente puis sature au delà de 200 mW , de la même manière que la largeur homogène. Ceci peut s'expliquer par des effets thermiques plus que par de la diffusion spectrale instantanée, étant donné que la largeur homogène ne varie pas significativement jusqu'à 225 mW . Pour le reste des mesures, on peut alors se placer à 200 mW pour maximiser le rapport signal sur bruit tout en évitant un élargissement dû à l'échauffement de la poudre. Une étude non publiée sur un cristal massif de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ dopé à $0,3\%$ [29] a montré que la présence d'ISD était responsable de déclin non exponentiel. En effet, aux temps courts, la relaxation des ions europiums après l'excitation par la deuxième impulsion optique provoque une distorsion de l'écho par ISD. Il y a ainsi une diminution rapide du signal d'écho qui est ensuite amortie une fois que les ions ont relaxé, donnant alors deux taux de déclin : un rapide et un lent. Dans notre cas, cette hypothèse est écartée puisqu'elle concerne des temps d'évolution de l'ordre du temps de vie T_1 , qui est trois ordres de grandeurs plus grand que le temps de cohérence pour les nanoparticules. Les deux populations d'ions observées par déclin d'écho ne sont donc pas corrélées à de l'ISD.

Dans l'ensemble, la largeur homogène de nos échantillons ne varie pas à basse puissance. La contribution de l'ISD est donc négligeable. Elle peut néanmoins être estimée en utilisant le coefficient ISD mesuré dans le cristal massif de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ $\beta_{\text{ISD}} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ Hz} \cdot (\text{ions excités})^{-1} \cdot \text{cm}^3$ [29], sachant que la concentration en europium en site cristallin C_2 dans les nanoparticules dopées à $0,3 \%$ est de $4,8 \cdot 10^{19} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-3}$. Dans nos expériences, la bande passante d'excitation des impulsions peut être majorée à 1 MHz ; pour l'échantillon brut, la largeur inhomogène de 11 GHz donne une fraction d'excitation des ions qui conduit à un élargissement par ISD de 500 Hz ; pour l'échantillon traité, la largeur inhomogène de 27 GHz donne une majoration de l'ISD à 230 Hz . Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs rapportées pour le cristal massif et la céramique de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Concernant les effets thermiques, ils élargissent la largeur homogène pour l'échantillon traité mais pas pour l'échantillon brut, pour une raison que nous ne savons pas expliquer.

3.2.2 Spectre d'excitation d'écho de photons

Pour obtenir plus d'informations sur la forme double exponentielle des déclin de l'échantillon traité, une mesure d'excitation d'écho de photons est réalisée sur les deux échantillons. Cette méthode est sensible à la dynamique de la décohérence à différentes fréquences et permet de distinguer plusieurs catégories d'ions. Elle consiste à enregistrer l'intensité intégrée du signal d'écho de photons à délai optique fixé en faisant varier la fréquence des impulsions laser incidentes. Des variations importantes dans la forme du

spectre d'excitation par rapport à la largeur inhomogène permettent de mettre en évidence des dynamiques différentes.

L'amplitude d'écho mesurée dépend comme pour la largeur inhomogène du coefficient d'absorption α , aussi appelé profondeur optique, selon la relation [29] :

$$A_{\text{echo}} \sim \left[e^{-\alpha L} \sinh \left(\frac{1}{2} \alpha L \right) \right] \exp \left(\frac{-2\tau}{T_2} \right). \quad (3.7)$$

Dans le cas où $\alpha L \ll 1$, cette relation se simplifie en :

$$A_{\text{echo}}(\nu) \sim [\alpha(\nu)] \exp \left(\frac{-2\tau}{T_2(\nu)} \right). \quad (3.8)$$

avec ν la fréquence de l'impulsion laser incidente et $\alpha(\nu)$ le profil d'absorption de l'échantillon. Cette équation permet alors d'identifier plusieurs sous groupes d'ions qui seraient affectés différemment par les dynamiques de décohérence du système. Connaissant la variation du temps de cohérence selon la fréquence, on peut remonter au profil d'absorption α et ainsi identifier ces sous-groupes.

Méthodes

Les temps de cohérence sont mesurés sur une plage de fréquence dans les mêmes conditions que pour l'étude de la diffusion spectrale instantanée. Par ailleurs, la valeur nominale de tension de l'amplitude de l'écho donnée à l'oscilloscope est enregistrée et tracée en fonction de la valeur de la fréquence. D'après l'équation 3.8, elle est proportionnelle au coefficient d'absorption. Les graphes sont centrés à la fréquence de résonance de la transition.

La puissance incidente pour l'échantillon brut est de 360 mW. L'étude précédente de la dépendance de la cohérence en puissance incidente montre qu'une telle puissance ne modifie pas le temps de cohérence. Pour l'échantillon traité, la moitié de cette puissance est envoyée à l'échantillon. De la même manière, c'est une puissance suffisante pour éviter tout élargissement par effet thermique (cf. sous-section 3.2.1). La température du système est maintenue à 1,4 K pendant toutes les mesures.

Résultats

Les résultats de cette expérience sont présentés figure 3.3. Tout d'abord, on constate que le temps de cohérence varie peu au centre de la raie et dans ses ailes, et est principalement limité par l'amplitude d'écho. En effet, elle devient trop faible loin du centre pour enregistrer précisément un déclin. Le rapport signal sur bruit chute de 15 à 1 du centre de la ligne jusqu'aux ailes. Pour l'échantillon brut, la variation de temps de cohérence de 1 μ s du centre vers les ailes est probablement due à un rapport signal sur bruit moins bon, qui empêche de résoudre correctement le signal d'écho et fausse les ajustements. On peut néanmoins remarquer qu'il reste supérieur à 1,4 μ s sur une plage de 10 GHz. En utilisant l'équation 3.8, on trouve que le profil d'absorption figure 3.3 a la même largeur que la largeur inhomogène de l'échantillon. En effet, un ajustement Lorentzien aux données permet d'évaluer la largeur à mi-hauteur à 11 GHz, qui est en accord avec la largeur inhomogène présentée en début de chapitre (cf. tableau 3.2). Ainsi, pour l'échantillon brut, les ions

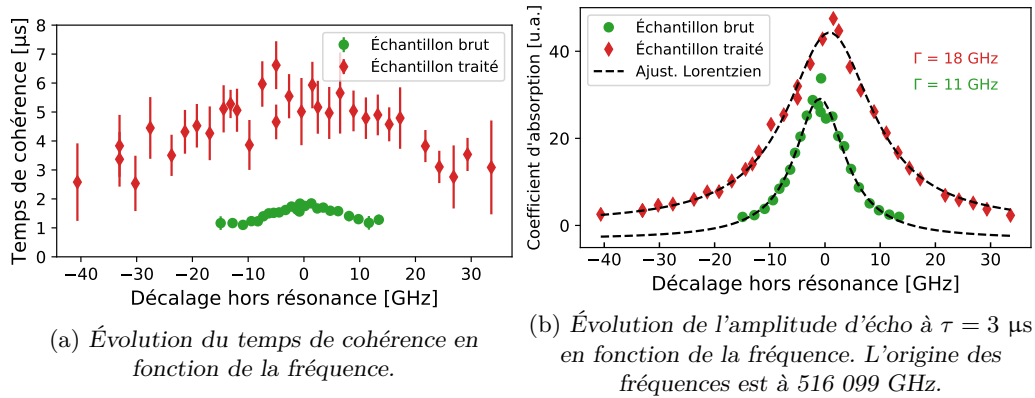


Fig. 3.3 Étude de la relation fréquence – cohérence pour les échantillons d'intérêt.

contribuant à l'absorption optique (donc à la largeur inhomogène) sont les mêmes que ceux qui contribuent à la largeur homogène.

Pour l'échantillon traité, on constate que le temps de cohérence varie avec plus d'amplitude que pour l'échantillon brut et sur une plage de fréquence plus grande. Il est compris entre 2 et 6 μs et diminue de 25% au delà de 20 GHz depuis la fréquence de résonance, contre 5 GHz pour une diminution similaire dans l'échantillon brut. De plus, des temps de cohérence mesurables de 2 μs (soit similaires à ceux trouvés pour l'échantillon brut) sont encore observables jusqu'à 40 GHz en dehors de la résonance. Au delà, les mesures sont limitées par le rapport signal sur bruit mais aussi un signal moins stable, qui explique les barres d'erreurs plus importantes.

En revanche, le profil d'absorption pour l'échantillon traité est différent de la largeur inhomogène mesurée dans la section précédente. En effet, la valeur ajustée de la largeur du profil est de 19 GHz, là où la largeur inhomogène a une largeur de 27 GHz. Cette différence indique alors que les ions qui contribuent à la largeur inhomogène loin du centre de la raie ne contribuent pas à la largeur homogène. Ces ions ont un temps de cohérence plus court et sont filtrés par la mesure par écho de photons qui ne sélectionne que les ions avec la largeur homogène la plus fine. Avec l'excitation d'écho de photons, on sonde ainsi la largeur inhomogène du sous-groupe d'ions qui contribue majoritairement au signal d'écho. Cette séparation en au moins deux sous-groupes est cohérente avec les déclin bi-exponentiels observés jusqu'ici. Les ions qui contribuent avec un temps de cohérence rapide sont filtrés de l'écho de photons au fur et à mesure que l'on progresse loin de la résonance, là où les ions restant continuent de contribuer au signal. Des considérations similaires ont été discutées pour un cristal massif et une céramique transparente de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, où la largeur inhomogène et le profil d'absorption d'écho de photons ne coïncident pas [29]. Enfin, comme observé dans le chapitre précédent, la largeur ajustée de l'échantillon traité est décalée vers le bleu de quelques GHz.

Ainsi, le traitement plasma agit visiblement sur les ions en modifiant le profil d'excitation d'écho de photons. Le temps de cohérence de l'un des déclin dans les ajustements bi-exponentiels de l'échantillon traité est proche des valeurs de l'échantillon brut. Ceci suggère que le traitement plasma n'agit pas sur tous les ions. Une hypothèse serait que ce traitement agit sur un ensemble d'ions en augmentant leur temps de cohérence au profit

des autres, augmentant ainsi les inhomogénéités qui sont à l'origine de la largeur inhomogène plus large. Cependant, la qualité du signal des déclins bi-exponentiels n'est pas suffisante pour étudier l'évolution de chacun des deux déclins en fonction de la fréquence.

En conclusion, il est possible de mesurer des temps de cohérence hors résonance avec une bonne précision, jusqu'à 5 GHz pour l'échantillon brut et jusqu'à 20 GHz pour l'échantillon traité. L'hypothèse selon laquelle le traitement plasma différencierait les ions en deux groupes reste à confirmer, mais pourrait expliquer les résultats présentés ci-dessus.

3.2.3 Influence du champ magnétique

Les expériences en champ magnétique permettent de sonder la dynamique des impuretés magnétiques. Ces défauts peuvent en effet avoir des spins électroniques dont les fluctuations ont des répercussions sur la largeur homogène optique. De tels spins ont un écart d'énergie typique de $\Delta E = \mu_B g B$ sous un champ magnétique B où μ_B est le magnéton de Bohr qui vaut $\sim 14 \text{ GHz} \cdot \text{T}^{-1}$ et g le facteur de Landé qui vaut 2 pour un électron. Ainsi, un champ magnétique suffisamment intense (de l'ordre de 2 T) est en mesure de polariser ces défauts à basse température ($k_B \sim 21 \text{ GHz} \cdot \text{K}^{-1}$) et ainsi de ralentir le taux des retournements aléatoires de spin qui provoquent des fluctuations dans l'environnement de l'euporium et réduisent la largeur homogène. D'autres interactions entre l'euporium et les spins sont par ailleurs sensibles à des petites valeurs de champ magnétique et peuvent être exaltées à bas champ. Typiquement, la largeur homogène augmente à champ faible dans certaines céramiques transparentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ avant d'atteindre un maximum à 100 mT, puis diminue fortement à champs forts [77]. De même, l'application d'un champ faible dans une fibre optique dopée à l'erbium suggère la compétition entre divers mécanismes magnétiques [173] qui font augmenter puis diminuer la largeur homogène du système avec l'augmentation du champ magnétique.

Dans nos matériaux, un champ magnétique est appliqué dans le cryostat à l'aide de bobines de Helmholtz placées autour du cryostat. Ces bobines peuvent engendrer jusqu'à 20 mT de champ, et permettent de sonder une dynamique en champ faible. Pour obtenir des champs plus importants, il a été nécessaire d'utiliser un cryostat dans lequel les bobines de Helmholtz sont immergées. Ainsi, au contact de l'hélium liquide, ces bobines deviennent supraconductrices et sont capables de créer un champ allant jusque 3 T. La température dans ce cryostat est contrôlée en ajustant la pression en hélium. Une mesure du temps de cohérence est réalisée par écho de photons.

Champs faibles

Les résultats en champ faible sont présentés figure 3.4. Pour l'échantillon brut, les déclins sont mono-exponentiels. Le temps de cohérence est estimé à $1,8 \pm 0,1 \mu\text{s}$ en l'absence de champ et à $1,6 \pm 0,2 \mu\text{s}$ avec 20 mT de champ magnétique. Pour l'échantillon traité, un ajustement supplémentaire linéaire en échelle logarithmique est réalisé pour prendre en compte la composante lente. Le temps de cohérence rapide est de $5,7 \pm 0,9 \mu\text{s}$ sans champ et $5,3 \pm 0,8 \mu\text{s}$ avec 20 mT de champ magnétique. La composante lente vaut $8,0 \pm 0,8 \mu\text{s}$ sans champ et $7,7 \pm 0,7 \mu\text{s}$ avec champ. Les différences observées pour les deux échantillons sont inférieures aux barres d'erreurs des ajustements et ne sont pas

significatives. Ainsi, l'application d'un champ magnétique très faible pour les particules brutes et traitées ne modifie pas la dynamique optique de la largeur homogène.

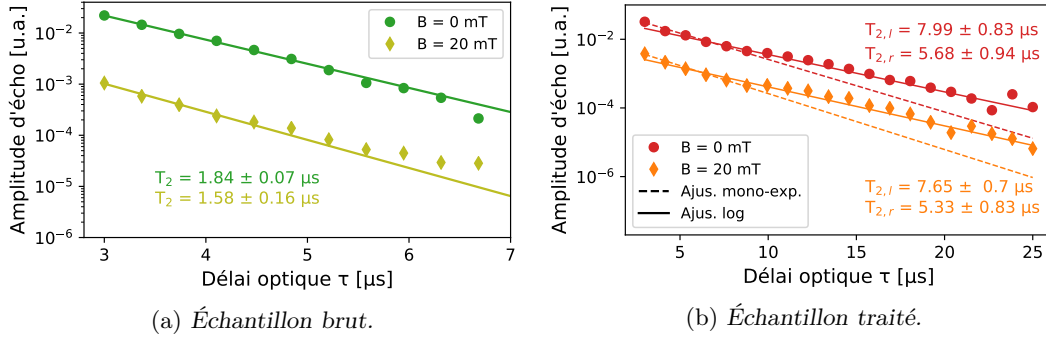


Fig. 3.4 Influence d'un champ magnétique faible sur la cohérence optique des petites nanoparticules.

Champs fort

En champ fort, une mesure de la largeur homogène par écho de photons à deux impulsions est réalisée avec et sans champ sur l'échantillon brut et l'échantillon traité. L'utilisation de l'autre cryostat permet en plus des champs faibles de réaliser une étude jusqu'à 2,5 T. La température durant la manipulation est maintenue à 1,85 K. Elle est légèrement plus haute que dans les expériences précédentes, ce qui explique la diminution du temps de cohérence observé ci-après, conformément à la dépendance en température qui sera présentée dans la section 3.4. Les résultats sont présentés figure 3.5.

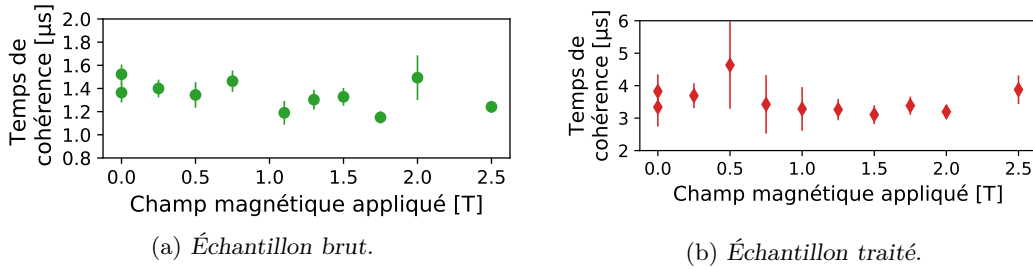


Fig. 3.5 Évolution du temps de cohérence de optique en fonction du champ magnétique appliqué dans les nanoparticules de 100 nm de diamètre.

Comme précédemment, pour l'échantillon brut, les déclinés observés sont mono-exponentiels. Les temps de cohérence sont en moyenne de $1,35 \pm 0,15 \mu\text{s}$. Une légère diminution du temps de cohérence peut être observée en moyenne de 0 à 2,5 T, mais cette variation est de l'ordre de grandeur de l'incertitude de l'ajustement effectué pour chaque point, et n'est donc pas significative. Pour l'échantillon traité, seule la composante rapide a été prise en compte par ajustement mono-exponentiel. Le temps de cohérence est compris en moyenne entre 3,5 et 4 μs de 0 à 2,5 T. De la même manière, aucune variation significative n'est observée pour cet échantillon. Le point à 500 mT est considéré comme étant une anomalie de mesure.

Ainsi, nous pouvons conclure que le champ magnétique n'a pas d'effet important sur la cohérence optique des particules brutes et traitées. L'indépendance de la largeur homogène à champs faibles et à champs forts montre que le couplage des défauts au champ magnétique est négligeable devant une source de déphasage majeure dans les nanoparticules, qui est vraisemblablement de nature électrique.

Mesure par creusement de trou spectral

Une dernière série de mesure pour traiter de l'influence du champ magnétique est réalisée par creusement de trou spectral sur l'échantillon brut uniquement. En effet, il est plus facile de creuser un trou dans l'échantillon brut que dans l'échantillon traité, puisque la largeur inhomogène de ce dernier est plus grande et diminue l'absorption par canal spectral. Cette manipulation est réalisée dans le cryostat à champ magnétique fort. La température est maintenue à 1,65 K. La longueur d'onde d'excitation est fixée à $\lambda = 580,8826$ nm. La puissance d'entrée maximale est de 180 mW et permet de limiter la diminution du temps de cohérence par effets thermiques (cf. sous-section 3.2.1). Les paramètres de la séquence de creusement de trou spectral sont ajustés de sorte à optimiser la profondeur du trou. La trace enregistrée du trou est moyennée 100 fois avec un taux de 10 Hz.

En théorie, l'apparition d'anti-trous après brûlage reflète la structure hyperfine de l'état fondamental de la transition étudiée. De la même manière, l'apparition de trous latéraux reflète la structure hyperfine de l'état excité. Le décalage depuis la fréquence centrale jusqu'à un anti-trou représente la différence d'énergie entre le niveau brûlé et un niveau hyperfin de l'état fondamental.

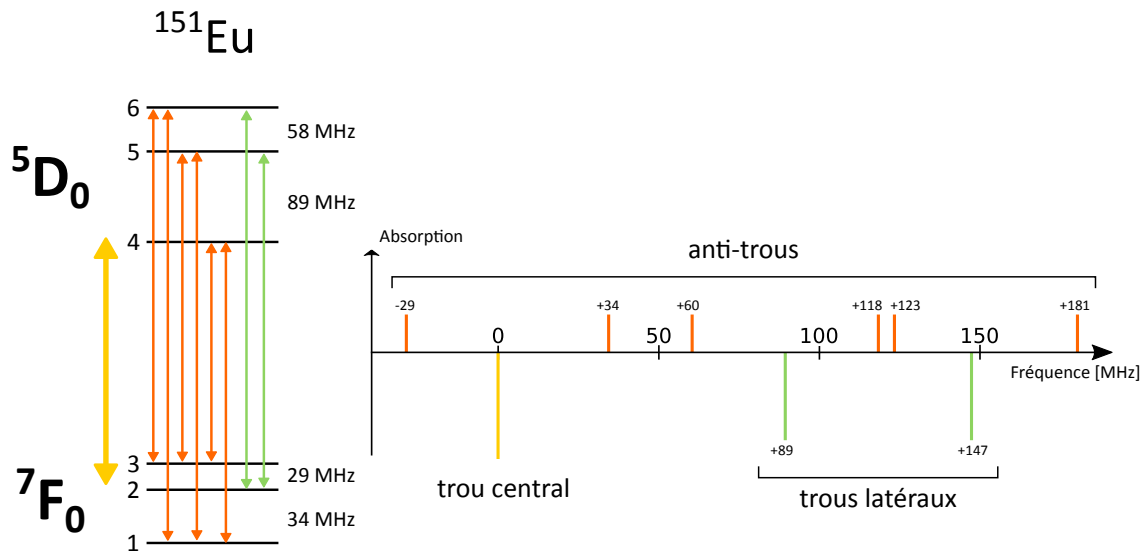


Fig. 3.6 Schéma simplifié du processus de creusement de trou spectral.

Pour l'euprémium ^{151}Eu , le spin nucléaire vaut $I = 5/2$ donc la structure hyperfine est donnée par trois niveaux doublement dégénérés, séparés par 29 et 34 MHz à l'état fondamental et 58 et 89 MHz à l'état excité [30]. Sur la figure 3.6, on considère par souci de simplicité une seule classe d'ions. Un trou est brûlé entre le niveau fondamental 2 et le

niveau excité 4. Le niveau 2 se vide petit à petit si les temps de relaxation hyperfins sont plus longs que les temps de vie optiques des niveaux excités. En scannant par un laser de faible intensité, afin de ne pas modifier la structure creusée, on observe une transparence du trou de la transition 2-4 mais aussi à la transition 2-5 et 2-6, qui sont les trous latéraux. On observe également une absorption plus importante des transitions 1-4, 1-5, 1-6 ainsi que 3-4, 3-5 et 3-6 puisque les niveaux de l'état fondamental sont plus peuplés. Ce sont les anti-trous. Pour un trou central brûlé et une classe d'ion, on observe ainsi deux trous latéraux et 6 anti-trous. Sachant que les écarts d'énergie de l'état fondamental sont bien plus petits que la largeur inhomogène de la transition optique, le laser excite d'autres classes d'ions qui sont légèrement décalés en fréquence. Le brûlage du trou va redistribuer les populations dans d'autres niveaux qui vont donner d'autres trous latéraux et anti-trous à d'autres fréquences. Au total, il existe 9 classes d'ions pour l'euprimum. Elles vont donner six trous latéraux (trois de part et d'autres du trou central) pour un trou brûlé et quarante-deux anti-trous, qui peuvent rendre très complexe la résolution de la structure hyperfine.

Un exemple de spectre de creusement de trou spectral est donné figure 3.7. Sur cette figure, on compare le spectre avec et sans application d'un champ magnétique de 2 T. Pour l'échantillon brut, l'application du champ fait disparaître les anti-trous. Une étude utilisant le creusement de trou spectral sur des nanoparticules de 400 nm présentée plus tard (cf. sous-section 4.2.4) a montré que la largeur inhomogène de la transition hyperfine entre les niveaux $\pm |1/2\rangle \leftrightarrow \pm |3/2\rangle$ de l'état fondamental augmentait avec l'application d'un champ magnétique à raison de $44 \text{ kHz} \cdot \text{mT}^{-1}$. L'orientation aléatoire des particules dans la poudre par rapport au champ crée une inhomogénéité d'effet Zeeman qui élargit la transition. Ainsi, avec un champ magnétique de 2 T, l'élargissement total est de l'ordre de 88 MHz, alors que les niveaux sont eux-mêmes séparés de 29 MHz. En supposant une évolution similaire pour les autres transitions hyperfines, il n'est plus possible d'observer les anti-trous par creusement de trou spectral.

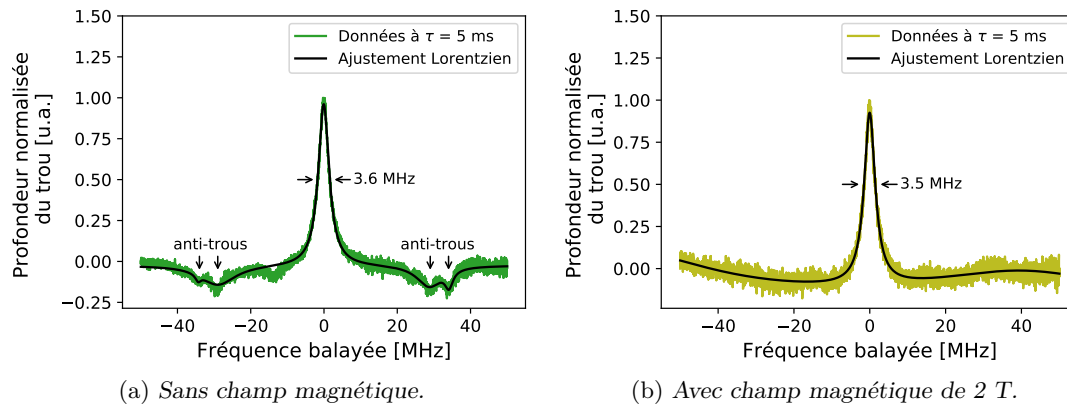


Fig. 3.7 Comparaison du profil de creusement de trou spectral avec et sans champ magnétique appliqué pour l'échantillon brut. L'origine des fréquences est à 516 099 GHz.

Concernant la largeur du trou, elle est directement liée à la largeur homogène du système par $\Gamma_{\text{trou}} = 2\Gamma_{\text{hom}} + \Gamma_{\text{laser}}$. On n'observe pas de variation de sa largeur avec l'application du champ, ce qui suggère que les dynamiques magnétiques ont une influence

négligeable sur la largeur homogène du système. Cette observation est par ailleurs en accord avec les résultats précédents de la sous-section.

L'influence du champ magnétique sur le temps de vie des niveaux hyperfins peut être déterminée en enregistrant le profil du trou pour divers temps d'attente entre creusement et lecture du trou, et ce pour deux séries de mesures (avec et sans champ).

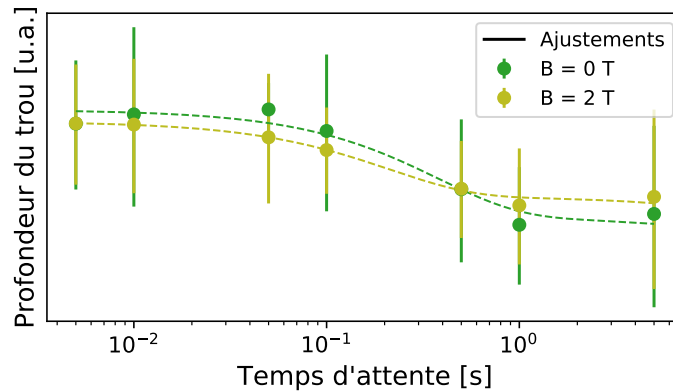


Fig. 3.8 Profondeur du trou de la transition mesuré par excitation optique avec et sans champ magnétique en fonction du temps.

Les données présentent deux déclin. Un déclin rapide, aux temps courts, et un plus lent, aux temps longs, qui n'est pas visible sur la figure 3.8. Un ajustement bi-exponentiel a été réalisé pour estimer les temps de vie hyperfins. Expérimentalement, le trou a disparu après 20 min, ce qui permet de donner une borne supérieure au deuxième temps de vie trouvé pour ajuster le modèle aux données. Pour l'échantillon brut en l'absence de champ, le temps de vie hyperfin rapide est estimé à 360 ± 290 ms. L'incertitude importante rend compte de la difficulté de mesure précise de la profondeur du trou, en particulier pour les points avec un temps d'attente de l'ordre de la seconde, où le rapport signal sur bruit est faible. La valeur de temps de vie hyperfin rapide est à comparer avec l'étude sur des nanoparticules de 400 nm de diamètre qui est présentée dans la sous-section 4.2.4. Le temps de vie hyperfin y est alors estimé à 1 min 35 s soit deux ordres de grandeurs plus important. Cette différence ne peut pas être expliquée pour le moment, et devra être examinée de manière plus approfondie. Lorsqu'on applique un champ magnétique, le temps de vie hyperfin est estimé à 207 ± 68 ms. La valeur est plus précise mais plus basse. Pour les temps d'attente supérieur à 1 minute, le rapport signal sur bruit est trop important pour déterminer sans trop d'incertitudes la profondeur du trou. À la place, un ajustement Lorentzien du trou est effectué, puis l'ajustement est utilisé pour estimer grossièrement la profondeur du trou.

Des mesures au delà de 1 minute de temps d'attente ont été prise sans champ uniquement et sont présentées figure 3.9. Elles permettent simplement d'estimer le temps de vie hyperfin avec plus de précision. Le temps de vie rapide est alors estimé à 358 ± 110 ms, une valeur plus précise que précédemment, et le temps de vie lent est estimé à 2 h 08 min \pm 30 min. Cette dernière valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée pour l'échantillon de particules de 400 nm étudié dans le chapitre 4. Seul le temps de vie hyperfin rapide est donc affecté par le champ magnétique.

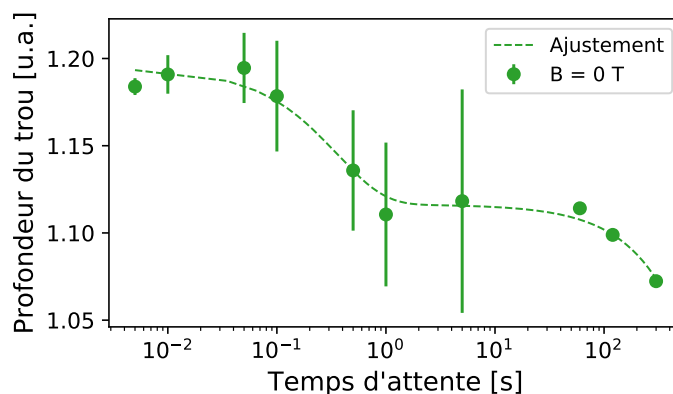


Fig. 3.9 Temps de vie hyperfine de la transition mesuré par excitation optique pour des temps longs.

L'étude de l'influence du champ magnétique sur le temps de vie de trou permet de voir si la transition hyperfine est sensible aux interactions magnétiques, contrairement à la transition optique. Les résultats de l'étude de la dépendance magnétique de la largeur homogène montre que celle-ci est dans l'ensemble peu sensible au bruit magnétique.

3.2.4 Conclusion

Les mesures réalisées dans cette partie permettent d'élucider une partie du déphasage observé dans les nanoparticules en majorant la contribution des élargissements liés à l'ISD et aux interactions magnétiques. Théoriquement, à temps d'évolution nul et température nulle, ce sont les seules interactions qui contribuent à l'élargissement homogène de la transition avec le temps de vie de population.

Les mesures de largeur homogène en fonction de la puissance incidente ont montré qu'il n'y avait pas de variation significative de la largeur. Un élargissement est observé pour l'échantillon traité lorsque les puissances incidentes sont trop grandes, et est associé à un effet thermique. Un rapide calcul a permis de majorer la contribution de l'ISD à 500 Hz pour l'échantillon brut et 230 Hz pour l'échantillon traité. La puissance incidente d'excitation doit aussi être limitée à 200 mW pour éviter une diminution du temps de cohérence par effet thermique. L'étude de la dépendance en fréquence de la largeur homogène pointe la présence éventuelle de deux populations d'ions pour l'échantillon traité, une hypothèse qui expliquerait la présence de déclin d'écho de photons bi-exponentiels. Concernant les interactions magnétiques, elles sont négligeables dans les mécanismes de déphasage de la cohérence optique, puisque la largeur homogène ne varie pas avec un champ magnétique fort (peu de couplage avec les spins électroniques) ni avec un champ faible (pas de modifications visibles des interactions magnétiques de spin nucléaire). L'étude d'un trou creusé optiquement ne met pas en évidence un élargissement de celui-ci avec un champ magnétique. Les interactions magnétiques avec les défauts (spin électronique) ou le réseau (spin nucléaire) n'ont *a priori* pas d'effets majeurs sur la cohérence optique. En revanche, la variation du temps de vie rapide de trou semble indiquer une sensibilité des transitions hyperfines au champ magnétique, qui sera rediscuté dans la sous-section 4.2.4. Compte tenu des incertitudes présentes dans nos mesures, on peut majorer l'élargissement homogène s'il existe des interactions magnétiques à 5 kHz pour l'échantillon brut et traité.

L'ensemble de ces résultats suggère que des interactions électriques dominent le déphasage, conformément à l'hypothèse d'un déphasage dominant dû aux fluctuations de charges dans le réseau cristallin. Les effets de ces interactions et les différences à travers les échantillons brut et traité sont étudiés par la suite sur la diffusion spectrale et par dépendance en température.

3.3 Diffusion spectrale

3.3.1 Écho stimulé de photons et méthodes expérimentales

La diffusion spectrale provient de perturbations de la fréquence de transition des ions qui sont dépendantes du temps. Au cours du temps, un ion subit des variations en fréquence et la transition « diffuse » à travers le spectre optique, de façon analogue à la diffusion moléculaire dans l'espace. Quand ce décalage de fréquence est sommé à l'instant t sur tous les différents ions sondés dans le matériau, la largeur homogène initiale de l'ensemble s'est élargie selon la distribution des décalages en fréquence sur les ions. La diffusion spectrale est à l'origine de l'augmentation de la décohérence au cours du temps. En effet, à mesure que les fréquences diffusent, le déphasage augmente et devient irréversible, du fait de la nature aléatoire de ce processus de diffusion. La diffusion spectrale est une caractéristique importante du système pour le traitement de l'information quantique ou pour les applications nécessitant des résolutions spectrales très hautes, puisqu'elle détermine sur quelle échelle de temps une largeur fine peut être préservée.

La séquence impulsionnelle la plus couramment utilisée pour sonder la diffusion spectrale d'un système sur des échelles de temps plus grandes que le temps de cohérence T_2 est l'écho de photons à trois impulsions, aussi appelé écho stimulé. La séquence utilisée dans les expériences et le schéma de principe sont présentés sur la figure 3.10.

Au début de la séquence, le système est dans l'état fondamental (a). Un état cohérent est créé suite à l'impulsion optique d'aire $\pi/2$ (b). Tous les ions commencent alors à déphaser entre eux selon leur décalage respectifs en fréquence et interagissent avec l'environnement pendant un temps τ comme lors d'un écho de photons à deux impulsions. La deuxième impulsion (c) n'est plus une impulsion π qui va rephaser le système, mais une nouvelle impulsion $\pi/2$ qui va transformer la cohérence en un réseau spectral de populations d'ions dans l'état excité ou fondamental, au sein de la largeur inhomogène. Si le déphasage absolu des ions est inférieur à $\pi/2$ (plan $+y$), il y a création de populations d'ions dans l'état excité; respectivement, si tous les ions ont déphasé de plus de $\pi/2$, il y a création de populations dans l'état fondamental (d). La cohérence quantique disparaît après le temps de cohérence T_2 mais une trace en est conservée dans le réseau spectral, qui s'efface progressivement à cause des processus de diffusion spectrale, selon le temps de vie de population T_1 . Après un temps d'attente T_w , quand une troisième impulsion $\pi/2$ optique vient diffracter sur ce réseau, un nouvel état cohérent est généré et comporte en partie les caractéristiques de l'état cohérent initial (e). L'effacement du réseau pendant le temps d'attente fait diminuer l'amplitude d'écho (f) à l'instant $2\tau + T_w$ et permet donc d'étudier des phénomènes qui ont une influence sur la cohérence optique, mais à des échelles de temps bien plus grandes que le temps de cohérence T_2 .

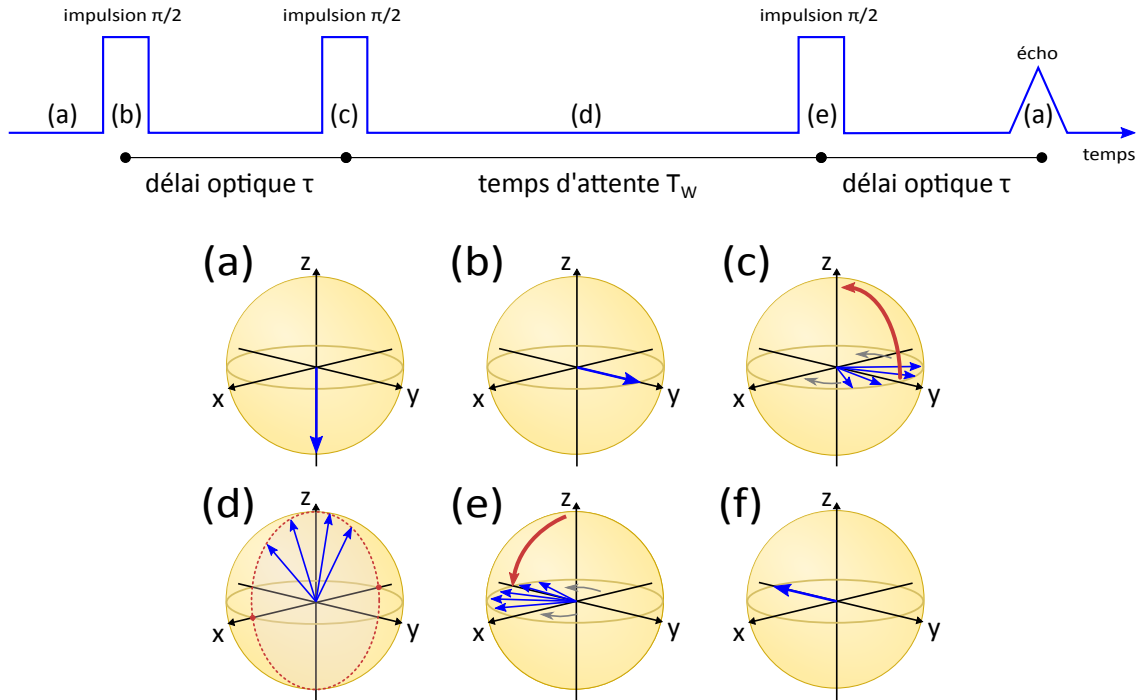


Fig. 3.10 Schéma de la séquence optique utilisée ainsi que de son effet sur la sphère de Bloch. Les détails sont donnés dans le paragraphe suivant. Les sphères de Bloch représentent le cas particulier $T_w \ll T_2$.

Dans cette séquence, l'amplitude de l'écho est donnée par :

$$A(\tau, T_w) = A_0 \exp\left(-\frac{T_w}{T_1}\right) \exp\{-2\tau\pi\Gamma_{\text{eff}}(\tau, T_w)\} \quad (3.9)$$

où le premier facteur correspond à l'évolution du système pendant le temps d'attente T_w selon le temps d'inversion de population T_1 et où Γ_{eff} représente la largeur homogène effective du système, c'est-à-dire la largeur homogène compte tenu de la diffusion spectrale qui a lieu pendant le temps $2\tau + T_w$. La largeur homogène effective augmente avec la diffusion spectrale et a pour effet de brouiller le réseau spectral de populations, qui conduit à une diminution de l'amplitude de l'écho. Expérimentalement, cet effet peut être sondé en enregistrant un déclin avec le délai d'attente T_w fixé et en faisant varier le délai optique τ . Dans notre cas, compte tenu du temps de vie optique de 1 ms des échantillons, il est plus difficile d'observer un signal significatif au-delà de cette valeur, étant donné la perte progressive du réseau de population par relaxation optique. Ainsi, la diffusion spectrale est sondée de 100 ns à 1 ms pour les deux échantillons. Une façon d'augmenter les temps d'évolution accessibles à l'expérience consiste à créer le réseau spectral de population dans les états hyperfins de l'euprémium, dont les temps de vie de population T_1 sont bien plus longs (cf. sous-section 3.2.3).

La diffusion spectrale a lieu à toutes les échelles de temps et peut être aussi observée dans des échos de photons à deux impulsions lorsque certains processus sont plus rapides que le temps de cohérence. Dans notre cas, généralement, elle est négligeable aux temps

d'évolution courts de l'ordre de la microseconde, comme dans les échos de photons à deux impulsions, et les déclin sont alors mono-exponentiels. S'il existe une perturbation de l'état cohérent avec un taux compris entre $1/T_w$ et $1/T_1$, le signal dévie du comportement exponentiel observé dans le cas précédent et Mims a montré [174] que le déclin peut être ajusté avec la formule suivante :

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\left(\frac{2\tau}{T_m}\right)^x\right) \quad (3.10)$$

L'exposant x rend alors compte de la forme du déclin. T_m est appelé temps de mémoire, correspond à la modification du temps de cohérence par diffusion spectrale dans le cas général. Finalement, le tracé de la largeur homogène effective en fonction du temps d'attente T_w permet de déterminer les paramètres de diffusion spectrale.

Expérimentalement, les aires des impulsions optiques de la séquence figure 3.10 sont optimisées pour maximiser l'amplitude d'écho. En pratique, dans nos expériences, les impulsions ont une longueur de 1,3 μ s. La puissance des impulsions $\pi/2$ est inférieure à 200 mW et leur aire (puissance \times longueur) est également ajustée pour maximiser le signal. Une séquence de repompage en fin de séquence permet de réinitialiser spectralement le système, et empêche tout creusement de trou spectral résiduel avant chaque nouvelle mesure. Les déclin sont enregistrés pour diverses valeurs de T_w à $\lambda = 580,882$ nm et à $T = 1,4$ K. Une série de mesure est réalisée pour chaque échantillon.

3.3.2 Mécanismes usuels

La diffusion spectrale peut provenir d'une variété de phénomènes. Elle a aussi bien été observée dans des expériences de résonance de spin électronique et nucléaire [174, 175] qu'en spectroscopie optique [176, 177]. Elle dépend du champ magnétique appliqué, de la température du système et de la concentration en dopant [178]. Typiquement, les interactions spin – spin de type flip-flop (deux atomes de la même nature avec un spin nucléaire échangent de l'énergie par le retournement d'un spin provoqué par l'autre) contribuent à la diffusion spectrale avec un taux de retournement R plus ou moins rapide selon la nature des spins et de leur environnement.

Par exemple, les atomes d'aluminium ^{27}Al (spin nucléaire $I = 5/2$) dans $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ créent un champ local lentement variable qui est responsable de l'élargissement de la largeur homogène à hauteur de 1,1 kHz et peut être diminué à 160 Hz en présence d'un champ magnétique de 13 mT [179]. Les spins des atomes d'yttrium dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ peuvent aussi contribuer à la diffusion spectrale, mais le moment magnétique plus faible de l'yttrium par rapport à l'aluminium rend la contribution des flip-flops négligeable [180]. C'est aussi un phénomène connu dans les qubits à base de silicium : les flip-flops sont à l'origine d'une diffusion spectrale aux temps courts, qui se manifeste par des déclin non exponentiels [181].

Dans le cas d'une diffusion spectrale causée par des retournements de spin, la largeur homogène effective peut être caractérisée à l'aide d'un taux de retournement R , selon l'équation suivante :

$$\Gamma_{\text{eff}}(\tau, T_w) = \Gamma_0 + \frac{1}{2}\Gamma_{\text{SD}}(1 - \exp[-RT_w]) \quad (3.11)$$

où Γ_0 est la largeur homogène en l'absence de diffusion spectrale, Γ_{SD} est l'élargissement asymptotique, c'est-à-dire l'élargissement maximal de la largeur effective par diffusion spectrale et R le taux de retournement des spins. On peut généraliser cette équation à d'autres phénomènes de diffusion, en généralisant R à un taux de fluctuations ou en ajoutant des contributions [178]. Dans les systèmes comportant des TLS (*Two Level System*, c.-à-d. une structure dynamique qui possède deux états avec une probabilité de transition non nulle), la formule devient :

$$\Gamma_{\text{eff}}(\tau, T_w) = \Gamma_0 + \frac{1}{2}\Gamma_{SD} (1 - \exp[-RT_w]) + \Gamma_{\text{TLS}} \log \frac{T_w}{T_w^0} \quad (3.12)$$

avec T_w^0 est une constante de normalisation. Les TLS sont capables de passer d'un niveau à un autre par effet tunnel, modifiant ainsi localement les champs qui interagissent avec les ions optiquement actifs. Ils ont une influence dans les matériaux désordonnés comme les fibres optiques [173].

Cette équation a par ailleurs été utilisée pour caractériser la diffusion spectrale dans une céramique de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [77]. Dans cette étude, des interactions de retournement de spin et une diffusion de TLS ont été mises en évidence. Structurellement, ce matériau ressemble aux nanoparticules du fait de sa nature polycristalline. De la même manière, ce modèle a été utilisé pour étudier la diffusion spectrale dans les nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de 400 nm de diamètre en moyenne [76]. Les deux études citées seront utilisées comme références pour les expériences de diffusion spectrale dans les échantillons brut et traité.

3.3.3 Résultats

Par souci de clarté, les résultats sont d'abord présentés individuellement avant d'être comparés. Pour l'échantillon brut, l'évolution de la largeur homogène effective Γ_{eff} en fonction du temps d'attente T_w est représentée figure 3.11.

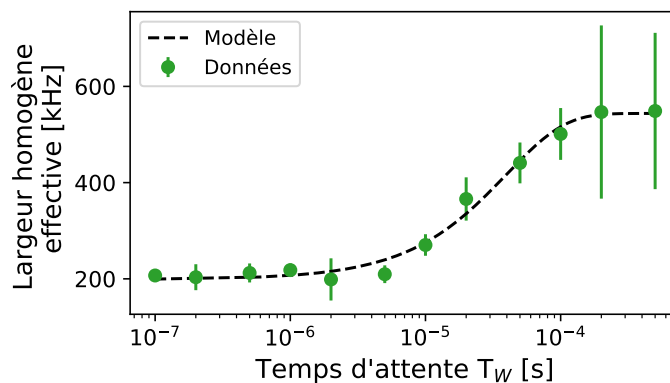


Fig. 3.11 *Largeur homogène effective pour l'échantillon brut.*

Chaque point résulte d'un calcul de la largeur homogène effective par mesure du temps de mémoire en utilisant l'équation 3.10. À l'exception des deux derniers points, tous les déclin ont pu être ajustés par une simple exponentielle. Les deux derniers points présentent un déclin non exponentiel, caractéristique de la diffusion spectrale. On constate

qu'à partir de 10^{-4} s, les déclin devient grandement de la forme simple exponentielle. Pour le reste des points, l'exposant Mims est compris entre 1 et 2. Par ailleurs, à partir de 10^{-4} s, le rapport signal sur bruit n'est plus assez bon pour assurer la fiabilité des mesures, et limite donc l'échelle de temps à cet ordre de grandeur. L'équation 3.12 est ajustée aux données et les paramètres sont donnés dans le tableau 3.3.

Tout d'abord, on constate que l'influence des TLS sur la diffusion spectrale dans l'échantillon brut est négligeable. Il n'y a pas de pente linéaire dans l'évolution de la largeur homogène effective avec le temps d'attente. La largeur homogène sans diffusion spectrale est estimée à 198 kHz. Cette valeur est légèrement plus élevée que la valeur mesurée de largeur homogène dans les expériences précédentes, plutôt de l'ordre de 160 kHz. L'élargissement asymptotique est évalué à 690 kHz et le taux R à 25 MHz.

Concernant l'échantillon traité, les résultats sont présentés figure 3.12 et la valeur des paramètres ajustés sont ajoutées au tableau 3.3.

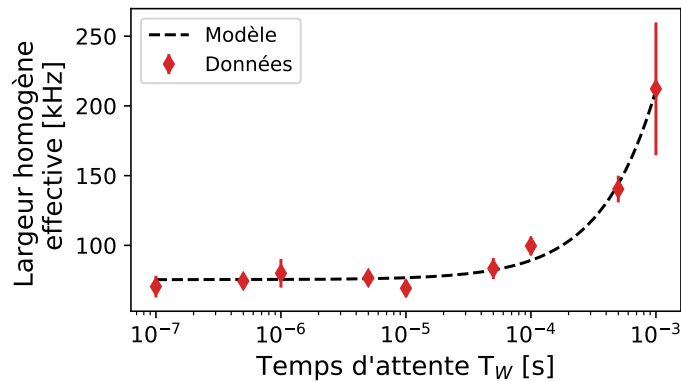


Fig. 3.12 *Largeur homogène effective pour l'échantillon traité.*

Pour l'échantillon traité, chaque point résulte du calcul de la largeur homogène effective par mesure du temps de cohérence par intégration, lorsque le déclin d'écho de photons ne présente pas de déviation significative à une loi bi-exponentielle. Seul le dernier point présente une telle déviation, et a été ajusté à l'aide de la formule 3.10. Contrairement à l'échantillon brut, des résultats jusqu'à 1 ms et au delà ont pu être obtenus. Le signal est dégradé très rapidement lorsque les échelles de temps d'évolution approchent le T_1 du système, de l'ordre de la milliseconde. L'ajustement du modèle 3.12 aux données permet d'estimer la contribution des TLS à la diffusion spectrale à cette température à 1,2 kHz. La largeur homogène sans diffusion spectrale est estimée à 75 kHz, et est en accord avec les valeurs de temps de cohérence précédemment calculées par intégration à basse température pour cet échantillon. Il n'est pas possible d'ajuster une valeur précise d'élargissement asymptotique ni de taux R avec les données présentées sur la figure 3.12, puisque le pallier, visible pour l'échantillon brut, n'est pas atteint pour l'échantillon traité. Sachant que la largeur homogène effective commence à augmenter significativement vers 1 ms, on peut estimer le taux R à 300 Hz.

Au total, quelques ordres de grandeur de différence sont observés sur les paramètres, en comparaison avec l'échantillon de référence. On constate que les échelles de temps d'évolution de la largeur homogène effective diffèrent d'un ordre de grandeur entre l'échantillon

Échantillon	Élargissement sans diffusion spectrale [kHz]	Diffusion spectrale asymptotique Γ_{SD} [kHz]	Taux R
Référence 400 nm	90	380	800 Hz
Brut 100 nm	198 ± 7	690 ± 26	$25,2 \pm 3$ MHz
Traité 100 nm	$75 \pm 2,2$	non observée	~ 300 Hz

TABLE 3.3 – Résumé des ajustements de Γ_{eff} pour les différents échantillons.

brut et l'échantillon traité. L'augmentation de la largeur homogène effective survient vers 10^{-5} s pour l'échantillon brut alors qu'elle ne survient que vers 10^{-4} s pour l'échantillon traité.

Pour le taux R typique d'évolution du processus responsable de la décohérence, il est difficile de conclure sur la valeur, étant donné qu'il est cinq ordres de grandeur plus grand dans l'échantillon brut. Cette valeur montre que le phénomène à l'origine de la diffusion spectrale dans les particules brutes de Y_2O_3 est très rapide. Dans les particules de 400 nm, le taux ne dépasse pas le kHz [76] et dans la céramique de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, il est estimé à 6 kHz [77]. Des taux du même ordre de grandeur ont été trouvés dans l'étude de Böttger et coll. [178], étant principalement attribué à des interactions entre ions erbiums. Cependant ici, l'absence d'ISD et le faible taux dopage n'est pas compatible avec une diffusion spectrale significative due aux interactions entre ions europium. Par ailleurs, l'absence de dépendance magnétique de la largeur homogène mesurée dans la sous-section 3.2.3 rend peu probable le fait qu'une interaction magnétique soit à l'origine d'une telle valeur de R . Structurellement, le ralentissement important du taux R après traitement plasma laisse penser que les interactions avec les lacunes d'oxygènes sont responsables d'une part importante de diffusion spectrale, et que cette dernière peut être reliée à la concentration en ce défaut.

Dans l'ensemble, les mesures de diffusion spectrale permettent seulement d'affirmer qu'un processus est ralenti suite à l'application d'un traitement plasma sur les particules de 100 nm de diamètre en moyenne. Pour étudier plus précisément les effets de la diffusion spectrale, il faudrait pouvoir détecter des échos à des temps d'évolution plus grands pour l'échantillon traité. Comme indiqué dans la sous-section 3.3.1, il est possible de travailler avec les populations hyperfines pour augmenter l'échelle de temps d'attente. Ce genre d'expérience pourrait nous donner plus d'informations sur la diffusion spectrale dans les particules traitées.

3.4 Dépendance en température

Dans cette section, une étude de la dépendance en température de la largeur homogène est réalisée afin de pouvoir extrapoler une limite à température nulle de cette largeur et déterminer les limites fondamentales d'élargissement du système. Pour ce faire, une mesure par écho de photons à deux impulsions est réalisée en faisant varier la température, puis une mesure par creusement de trou spectral permet de confirmer les résultats observés. Un retour sur l'influence des charges est fait à la fin de la section pour discuter des limites fondamentales d'élargissement de la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ dans les nanoparticules de 100 nm de diamètre.

3.4.1 Modèles classiques

Dans toute cette section, le modèle suivant est ajustée aux données :

$$\Gamma_{\text{hom}}(T) = \Gamma_0 + \Gamma_1 + \alpha_{\text{TLS}}T + \alpha_{\text{TPR}}T^7 \quad (3.13)$$

Cette équation provient de différents modèles d'évolution de la cohérence quantique avec la température. Γ_0 représente la largeur homogène intrinsèque, c'est-à-dire en l'absence de tout élargissement lié à la température. Elle caractérise la limite fondamentale du système à température nulle. Γ_1 est la largeur du laser. Elle est évaluée en moyenne à 300 kHz. Les deux termes suivants représentent les deux dépendances principales de la largeur homogène avec la température selon deux modèles dont les explications sont détaillées ci-après.

Relaxation spin-réseau

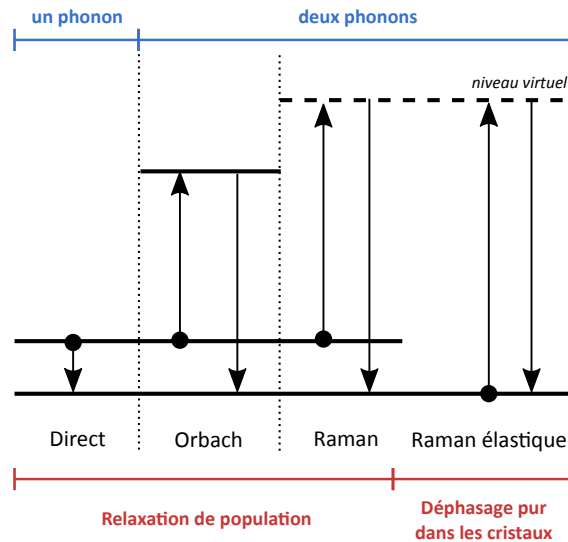


Fig. 3.13 Schéma des processus de déphasage de la largeur homogène des terres rares dans les cristaux induits par interaction avec les phonons. Redessiné d'après [182].

Les vibrations du réseau cristallin d'un matériau peuvent créer des fluctuations locales de champs électriques ou magnétiques qui seront ressenties par les ions. Les phonons peuvent interagir avec les centres actifs selon trois processus [183, 184] :

- Le processus direct correspond à l'interaction d'un phonon directement avec la transition considérée. Ce processus présente approximativement une dépendance en température en T .
- Le processus Orbach est un processus à deux phonons. Un premier phonon est absorbé du niveau excité vers un niveau excité plus haut en énergie, puis un autre phonon est émis vers le niveau fondamental. C'est un processus en résonance. Il est souvent rencontré dans les transitions de spin, où deux phonons optiques sont absorbés et émis, résultant en une transition entre niveaux de spin. Il domine par exemple à basse température dans les transitions de spin nucléaire de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$

[185]. Ce processus présente une dépendance en température en $\exp(\Delta E/kT)^{-1}$ avec ΔE la différence d'énergie entre les deux phonons.

- Le processus Raman est un processus à deux phonons non-résonants, c'est à dire que la transition de phonons se fait via un niveau virtuel à partir du niveau fondamental. Lorsque le réseau cristallin vibre à deux fréquences différentes, le mélange de ces deux fréquences peut être résonant avec une transition. Sa contribution à l'élargissement de la largeur homogène est donnée par :

$$\Gamma_{\text{phonon}} = \alpha \left(\frac{T}{T_D} \right)^7 \int_0^{T_D/T} \frac{x^6}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.14)$$

où α est une constante de couplage et T_D la température caractéristique du modèle de Debye. À basse température, lorsque $T \ll T_D$, cette expression se simplifie en

$$\Gamma_{\text{phonon}} = \frac{16\alpha\pi^6}{21T_D^7} T^7 \propto T^7.$$

Pour les ions non-Kramers comme l'euporium, ce processus est dominant dans les interactions spin-réseau à basse température pour un couplage électron – phonon suffisamment faible (température de Debye élevée).

Pour la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'euporium dans $Y_2O_3:Eu^{3+}$, les interactions phonons résonantes sont absentes étant donné la grande séparation d'énergie des niveaux électroniques à l'état excité (niveau le plus proche de 5D_1 à $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$) là où l'énergie typique des phonons dans les nanoparticules est limitée à 600 cm^{-1} [37]. Une interaction de l'état fondamental 7F_0 avec le niveau 5D_1 est typiquement possible dans des fibres optiques cristallines de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ puisqu'ils sont séparés de 200 cm^{-1} . Cette contribution via le processus direct est toutefois limitée à 1 Hz à 10 K [186] et est donc négligeable. Il en va de même pour les processus Orbach, puisque les phonons n'ont pas assez d'énergie pour atteindre la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$. Dans $Y_2O_3:Eu^{3+}$, le processus dominant de relaxation ion-réseau est le processus Raman élastique à deux phonons [182] (*Two Phonons Raman process*, TPR), tel qu'il a été observé dans différents matériaux dopés à l'euporium [30, 186]. Dans l'équation 3.13, il correspond au terme $\alpha_{\text{TPR}}T^7$.

Systèmes à deux niveaux

Des écarts à ces lois données pour les interactions ion-réseau ainsi que des anomalies dans les dépendances en température ont été observées à très basse température dans des verres et des cristaux, et ont mené à l'étude d'un autre type de processus de relaxation.

Dans l'équation 3.13, le terme $\alpha_{\text{TLS}}T$ correspond à l'élargissement linéaire de la largeur homogène par interactions avec ce qu'on appelle des systèmes à deux niveaux (*Two-Levels Systems*, TLS) ou systèmes tunnel. Ces défauts consistent généralement en un groupe d'atomes qui possède deux configurations à l'équilibre quasiment dégénérées en énergie et séparées par une barrière de potentiel. Ces défauts sont capables de passer d'un niveau à l'autre par effet tunnel. La reconfiguration locale du défaut a pour effet d'engendrer des fluctuations des champs autour des centres optiques, qui perturbent le système.

Le modèle TLS a été formalisé par Anderson et coll. [187] et Phillips [188] en 1972 puis étendu à l'atténuation des ondes acoustiques à basse température la même année par

Jäckle [189]. Dans leurs travaux, ils exposent une dépendance linéaire de la capacité calorifique des matériaux vitreux à basse température due à la prépondérance de systèmes locaux à deux niveaux. Lorsque la température augmente, la probabilité de réarrangement des TLS augmente et par conséquent, les fluctuations entre les deux états aussi. Ces fluctuations se couplent au réseau cristallin via les contraintes structurelles sur la maille que les TLS causent. Ces contraintes vont en retour modifier les niveaux d'énergie électroniques des dopants. Des fluctuations apparaissent sur la fréquence de transition et contribuent à un terme d'élargissement de la largeur homogène.

Cette contribution a été étudiée par Reinecke dans les verres en particulier [190]. Dans ses travaux, l'élargissement augmente plus ou moins rapidement selon que le temps d'évolution du système est inférieur ou supérieur au temps typique de relaxation des TLS. Pour des temps longs, les TLS élargissent la largeur homogène quelque que soit la température selon l'équation :

$$\hbar\Delta\omega = \frac{2\pi^2}{3} \langle |C_{ij}^{\Delta m}| \rangle P(\Delta\lambda) k_B T \propto T \quad (3.15)$$

où $C_{ij}^{\Delta m}$ est un coefficient représentant le couplage des contraintes magnétiques-acoustiques-élastiques exercées par le TLS j sur l'ion en site i et $P(\Delta\lambda)$ est la distribution des TLS sur une plage de paramètre tunnel $\Delta\lambda$ (recouvrement des fonctions d'onde des deux niveaux d'énergies et donc probabilité de transition entre ces deux niveaux).

Une distribution non-uniforme de ces paramètres peut augmenter légèrement la puissance en T de l'élargissement. Ainsi, la dépendance en $T^{1,8}$ est observée pour la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'euporium dans un verre [191] pour des températures supérieures à 100 K et peut être interprétée comme une augmentation de la distribution en énergie des TLS à haute température. Lyo et Orbach présentent quant à eux dans leur modèle une dépendance en T^α avec $\alpha \rightarrow 2$ à haute température et est compris entre 1 et 2 selon la nature de l'interaction TLS à basse température [192, 193, 194]. Une revue des différentes dépendances de la largeur homogène de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'euporium dans des matrices vitreuses à haute température peut être trouvée en référence [195] et est en accord avec la dépendance en T^2 .

Les évolutions de la largeur homogène dans les verres dopés terres rares à basse températures sont généralement en accord avec le modèle en T ; les largeurs homogènes de l'euporium (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$) et du praséodyme (${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$) évoluent respectivement en $\propto T^{1,0\pm 0,1}$ et $\propto T^{1,3\pm 0,1}$ dans des verres silicatés [196]. La différence reportée est expliquée par une variation de la distribution des TLS entre les deux matériaux. De même, une dépendance en $T^{1,3}$ est reportée pour le néodyme dans un verre de silice [197, 198].

Les matériaux cristallins désordonnés exhibent le même genre de comportement. La largeur homogène de la transition optique ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ du praséodyme dans une zircone stabilisée avec Y_2O_3 suit une évolution en $T^{1,2}$, imputée à la grande distribution des lacunes d'oxygène qui sont considérées dans cette étude comme des défauts de type TLS [199]. Dans des fibres optiques cristallines de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, un comportement lié aux TLS apparaît pour des températures inférieure à 10 K. Les TLS seraient des régions très localisées et hautement distordues, voire des défauts liés aux lacunes d'oxygène dont l'influence sur la majorité des ions serait à longue portée [186]. La longue portée de cette interaction a été démontrée dans le cadre de nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ de 10 à

20 nm encapsulées dans une matrice vitreuse ; une dépendance linéaire en température est observée jusqu'à 10 K dans l'échantillon vitreux, là où une dépendance $\propto T^3$ est observée dans les nanoparticules seules [72]. En comparaison, dans les cristaux massifs avec une faible concentration de défauts ponctuels, l'influence des TLS n'est pas observée, et seule une dépendance en T^7 domine l'élargissement en température, que ce soit dans $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ [59] ou dans $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [30].

D'une manière générale, les interactions TLS traduisent les effets du désordre dynamique de certaines régions des cristaux. Conformément aux résultats présentés dans le chapitre 2, et suite aux résultats rapportés dans la littérature, on s'attend à voir une différence de comportement entre l'échantillon brut et l'échantillon traité, puisque le plasma d'oxygène réduit le nombre de lacunes d'oxygène par hypothèse.

3.4.2 Mesure par écho de photons

Afin de déterminer le poids de chacun des mécanismes présentés précédemment, la largeur homogène du système est mesurée à basse température par écho de photons à deux impulsions. La température est réglée en jouant avec la pression en hélium dans le cryostat.

Les résultats de la mesure sont présentés sur la figure 3.14. Chaque déclin d'écho de photons est ajusté par intégration. Par souci de lisibilité, les données de chaque échantillon sont présentées séparément dans un premier temps, afin d'examiner la qualité des ajustements et l'évolution de la largeur homogène, puis conjointement sur la figure 3.15 pour mieux rendre compte de la différence entre les deux échantillons.

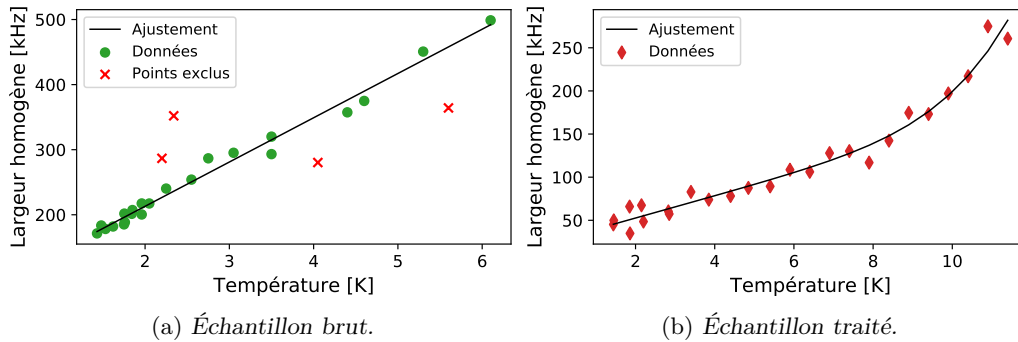


Fig. 3.14 Largeurs homogènes et ajustements des modèles de température aux données d'écho de photons.

Les données présentées pour l'échantillon brut représentent un ensemble de mesures réalisées avec une bonne stabilité en température (précision $\pm 0,1$ K). L'évolution linéaire est très visible pour des température en dessous de 2 K, et se poursuit jusqu'à 6 K. Il n'a pas été possible d'aller plus loin en température à cause du rapport signal sur bruit qui devient trop faible à cette température et empêche un ajustement raisonnable des déclins. En l'absence de signature des interactions TPR, qu'on considère négligeables, ce jeu de données a été ajusté au modèle suivant :

$$\Gamma_{\text{hom}} = \Gamma_0 + \alpha_{\text{TLS}}T$$

Comme on mesure la largeur homogène dans le domaine temporel, on ne tient pas compte de l'élargissement du laser Γ_1 . Il a été montré pour les particules de 400 nm que ce modèle suffit à expliquer l'évolution jusqu'à 6 K [76]. Certains points sur la figure 3.14a sont omis dans l'ajustement et sont indiqués par une croix. Des problèmes ont été rencontrés pendant les mesures correspondantes, comme par exemple un saut de mode dans le laser, un désalignement trop important du système ou encore des fluctuations significatives de la température pendant la mesure. Ainsi, de tels points sont considérés comme des artefacts de mesure, et ont donc été ignorés pour l'ajustement.

Concernant l'échantillon traité, les mesures ont bénéficié de conditions plus stables et aucun point n'a été ignoré. Comme le temps de cohérence T_2 est plus long, on a accès à une plage plus large de température, ainsi qu'à un meilleur rapport signal sur bruit à haute que pour l'échantillon brut à haute température. Les mesures de largeurs homogènes permettent d'ajuster un modèle en température en prenant en compte les interactions TPR présentées plus haut, dont le décollement caractéristique en $\propto T^7$ est visible sur la figure 3.14b :

$$\Gamma_{\text{hom}} = \Gamma_0 + \alpha_{\text{TLS}}T + \alpha_{\text{TPR}}T^7$$

Un résumé des paramètres d'ajustement est donné dans le tableau 3.4.

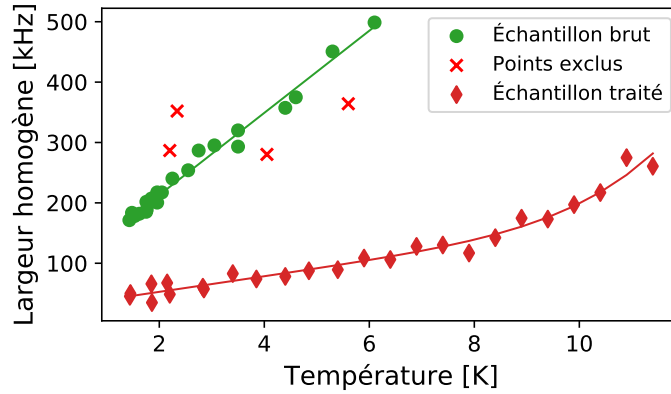


Fig. 3.15 Ajustements des modèles de température aux données brutes.

TABLE 3.4 – Synthèse des paramètres ajustés et calculés à Γ_{hom} pour la mesure par écho de photons.

Échantillon	Élargissement extrapolé à 0 K [kHz]	α_{TLS} [kHz · K ⁻¹]	α_{TPR} [kHz · K ⁻⁷]
Référence	45 ± 10	9 ± 1	5 ± 1 · 10 ⁻⁶
Brut	77 ± 5	68 ± 2	négligeable
Traité	27 ± 6	13 ± 1	4,3 ± 0,6 · 10 ⁻⁶

Comparé à l'échantillon brut, les interactions TLS pour l'échantillon traité sont réduites d'un facteur 5 et sont égales à celles de l'échantillon de référence. Sur une plage de température allant de 1,4 K à 6 K, les interactions TLS dominent l'élargissement des deux échantillons mesurés.

Ces valeurs sont cohérentes avec des études rapportées pour des matériaux similaires. Des interactions TLS pouvant aller jusqu'à $18 \text{ kHz} \cdot \text{K}^{-1}$ ont été trouvées dans différents matériaux cristallins massifs de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, synthétisés par différents procédés [186]. Cette même valeur a aussi été reportée dans des nanocristaux de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ serait liée aux défauts de type lacunes d'oxygène [74], et soutient la même hypothèse formulée pour un matériau de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ [199]. La valeur importante de 68 kHz déterminée dans notre cas pourrait indiquer une influence importante des lacunes d'oxygène dans le matériau, comparé à la valeur de $9 \text{ kHz} \cdot \text{K}^{-1}$ trouvée dans l'échantillon de référence. La réduction du facteur TLS à 13 kHz dans les particules traitées peut être interprétée comme une réduction de l'influence des lacunes d'oxygène par le traitement plasma d'oxygène, qui va dans le sens de l'une des hypothèses formulées dans la sous-section 2.3.3 sur les effets du traitement plasma. La diffusion d'oxygène dans le réseau permet la stabilisation des lacunes d'oxygène par compensation de la lacune ou compensation de charge, et création de centres F^+ .

Une valeur de l'interaction TPR peut être déterminée dans l'échantillon traité seulement. À partir de 8 K , l'effet des interactions TPR se fait ressentir et fait augmenter plus rapidement la largeur homogène. La valeur $4,3 \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$ trouvée pour le paramètre α_{TPR} pour l'échantillon traité est très similaire à celle trouvée pour l'échantillon 400 nm . Comme pour les interactions TLS, ces valeurs sont cohérentes avec des études précédentes sur des matériaux similaires. En effet, dans un cristal massif de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, le coefficient α_{TPR} est évalué à $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ kHz} \cdot \text{K}^{-7}$ [30]; à $1 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \text{ kHz} \cdot \text{K}^{-7}$ dans une céramique transparente de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [200]; et à $1,8$ et $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ kHz} \cdot \text{K}^{-7}$ respectivement pour le site 1 et 2 de l'euporium dans un cristal massif de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [59]. Les valeurs mesurées dans cette expérience montrent que les nanoparticules ont une qualité cristalline similaire à celle des cristaux massifs. Cependant, ces valeurs ne permettent pas pour le moment de conclure quant à la différence d'effets des interactions TPR dans l'échantillon brut et traité.

Avec l'ajustement d'un modèle de dépendance en température de la largeur homogène, on peut extrapoler les données à 0 K , et obtenir une limite théorique de l'élargissement en température. La valeur de cette limite peut alors renseigner quantitativement sur des processus de déphasages supplémentaires qui ne dépendent pas de la température.

Dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre, la distribution des nanoparticules sondées peut varier selon le point de focalisation du laser et ainsi faire varier la température réelle du système. Des différences dans la largeur homogène extrapolée à 0 K pour différentes mesures du même échantillon ont été observées dans le cas des particules de 400 nm . Ces différences allaient de 36 kHz pour la largeur la plus fine à 56 kHz pour la plus large. De telles variations sont donc prises en compte en attribuant une valeur moyenne de $45 \pm 10 \text{ kHz}$ à l'élargissement extrapolé à 0 K de cet échantillon [76].

Pour l'échantillon brut, la valeur ajustée de la largeur homogène extrapolée à 0 K est $77 \pm 5 \text{ kHz}$. Toutefois, comme on a pu le voir dans ce chapitre et dans le chapitre 2, il existe une dispersion de mesure de la largeur homogène pour un même échantillon. En supposant comme dans l'étude reportée sur les particules de 400 nm que le coefficient α_{TLS} ne varie pas d'une mesure à une autre, on peut appliquer le modèle de dépendance en température à d'autres mesures réalisées dans ce chapitre. Pour une même température de $1,4 \text{ K}$, la

largeur homogène la plus faible mesurée et la plus grande donnent les largeurs extrapolées à 0 K $\Gamma_0^{\min} = 68$ kHz et $\Gamma_0^{\max} = 106$ kHz. On peut alors corriger la valeur moyenne de la largeur homogène extrapolée à 0 K à $\Gamma_0 = 87 \pm 19$ kHz. Pour l'échantillon traité, la valeur ajustée de la largeur homogène extrapolée à 0 K est 27 ± 6 . Le même raisonnement peut s'appliquer à l'échantillon traité; les largeurs homogènes minimales et maximales respectives à 1,4 K donnent un encadrement de la largeur homogène extrapolée à 0 K de 27 à 66 kHz. On peut alors corriger la valeur ajustée précédemment par $\Gamma_0 = 46 \pm 20$ kHz.

Dans les cas présentés ici et compte tenu des valeurs données dans le tableau 3.4, les contributions restantes de l'échantillon traité sont deux fois plus fines que celles de l'échantillon brut, et rejoignent l'échantillon de référence à 400 nm sur la valeur de 45 kHz rapportée dans la littérature [76]. Les incertitudes importantes sur les valeurs illustrent les difficultés liées à la dispersion des mesures des petites particules. Il reste alors pour chaque échantillon une quantité significative de plusieurs dizaines de kHz de déphasage à expliquer. Si le traitement plasma diminue la prévalence des lacunes d'oxygène, il ne les supprime pas complètement et introduit par ailleurs des oxygènes interstitiels qui sont porteurs de charges. On peut alors supposer, de façon similaire à [76], que le déphasage restant est d'origine électrique et correspond aux fluctuations des charges libres restantes du réseau cristallin.

L'ensemble des résultats présentés dans cette sous-section montre qu'on peut corréliser la réorganisation des défauts ponctuels d'oxygène observée par traitement plasma avec une modification de l'élargissement homogène avec la température. Les lacunes compensées par traitement plasma et l'augmentation des oxygènes interstitiels diminuent l'influence des TLS sur la largeur homogène des nanoparticules. On peut alors envisager d'autres méthodes de compensation de lacunes d'oxygène, afin de réduire encore plus la contribution des charges à la largeur homogène. Pour continuer l'étude, une mesure de la dépendance en température de la largeur homogène est réalisée par creusement de trou spectral, qui permet d'accéder à une plage de température plus étendue.

3.4.3 Mesure par creusement de trou spectral

Principes et méthodes

Le creusement de trou spectral est une méthode qui peut aussi être utilisée pour sonder l'évolution de la cohérence quantique avec la température. En effet, la largeur du trou est proportionnelle à la largeur homogène et suit les mêmes variations selon les mêmes modèles.

Lors de la mesure par creusement de trou spectral, la température est maintenue grâce à une chaufferette présente dans le cryostat. Les mesures sont réalisées dans l'hélium gazeux de 1,4 à 20 K en transmission. La séquence utilisée pour l'expérience est présentée figure 3.16. Elle consiste en une étape de préparation avec une impulsion de brûlage appliquée pendant 1 ms suivi par un temps d'attente de 2 ms qui permet au système de relaxer et améliore l'efficacité du pompage optique. La puissance de la première impulsion est maintenue suffisamment basse pour éviter tout élargissement dû à la diffusion spectrale instantanée (cf. sous-section 3.2.1), mais suffisamment haute pour avoir un bon rapport signal sur bruit. Le signal est enregistré par une lecture par balayage en fréquence qui va

venir sonder le profil spectral avec une impulsion de faible intensité (10 à 20 mW), afin de ne pas modifier le trou à la lecture. La séquence se termine par un repompage intense composé d'impulsions courtes qui sont balayées en fréquence sur une plage de 100 MHz et vont permettre de réinitialiser spectralement le système.

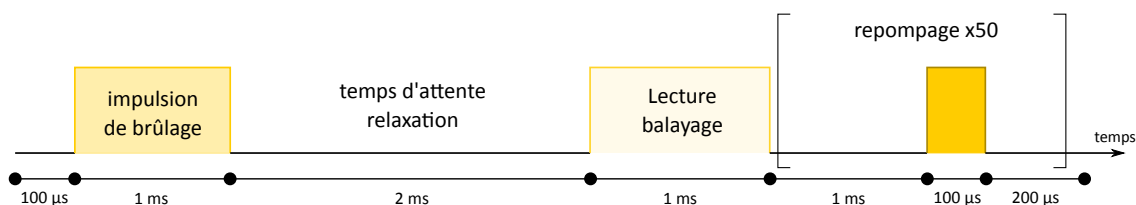


Fig. 3.16 Séquence impulsionnelle à $\lambda = 580,882$ nm de l'expérience de creusement de trou spectral.

Le balayage en fréquence à la lecture est effectué sur une fenêtre de 100 MHz. Il est moyenné 150 fois à l'oscilloscope à un taux de 10 Hz et est divisé par un signal de référence enregistré avant l'entrée dans le cryostat, pour compenser les fluctuations de puissance du laser. Chaque mesure est doublée par une mesure sans impulsion de brûlage initiale, afin de pouvoir diviser par le fond observé lorsque le trou n'est pas creusé. Pour déterminer la largeur du trou, un ajustement Lorentzien est réalisé. La figure 3.17 représente un exemple typique de trou observé à 7 K après l'application de la séquence présentée plus haut et la division par le profil en l'absence de brûlage.

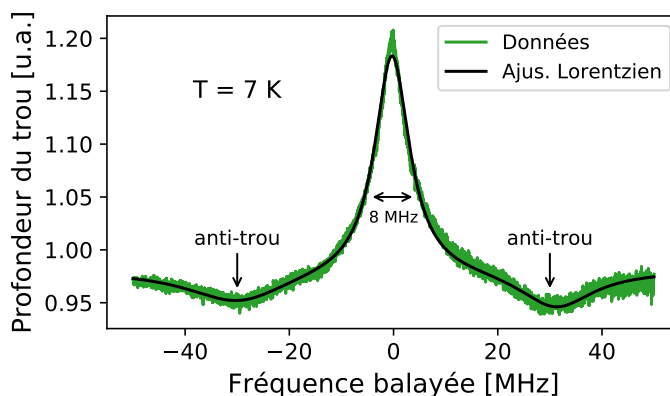


Fig. 3.17 Signal typique détecté pendant le balayage en fréquence de la lecture à 7 K pour l'échantillon brut. Expérimentalement, les anti-trous peuvent être résolus grâce au bon rapport signal sur bruit, contrairement au cas avec l'échantillon traité. L'origine des fréquences est à 516 099 GHz.

Sur la figure 3.17, on observe le trou creusé centré sur la fréquence de brûlage mais aussi deux anti-trous élargis. On peut déjà constater que trous et anti-trous sont plus larges spectralement qu'à 1,65 K, lorsqu'ils ont été mesurés dans l'étude en champ magnétique (cf. sous-section 3.2.3). Seuls les trous à ± 29 et ± 34 peuvent être observés, étant donné la largeur du balayage en fréquence, limitée à ± 50 MHz. La forme particulière du trou (épaulements, raie pointue) semble indiquer que nous ne sommes pas dans le régime idéal de creusement de trous. Des phénomènes d'élargissement sur les anti-trous peuvent

être responsables de la structure du profil observé. Un ajustement Lorentzien permet de mesurer la largeur du trou principal, en ajustant aussi le modèle aux anti-trous pour une meilleure précision.

Résultats

Un premier constat expérimental concerne la qualité générale du signal pour l'échantillon brut et l'échantillon traité. Pour l'échantillon brut, le creusement du trou est plus efficace puisque le rapport signal sur bruit est estimé à environ 250 et les anti-trous peuvent être observés. Pour l'échantillon traité, la qualité globale du signal est moins bonne, le rapport signal sur bruit est diminué à environ 100 (fluctuations du signal plus importantes), et il est difficile d'observer les anti-trous. Cette observation peut être simplement reliée à une baisse de la profondeur optique liée à l'élargissement de la largeur inhomogène suite au traitement plasma. Pour cette raison, les trous ne sont plus détectables au delà de 15 K pour l'échantillon traité, là où on peut encore les enregistrer jusqu'à 20 K pour l'échantillon brut. Comme montré sur la figure 3.18, même si le trou de l'échantillon traité est plus fin à 12 K, il est bien moins profond et on comprend rapidement que le seuil de détection sera atteint avant celui de l'échantillon brut.

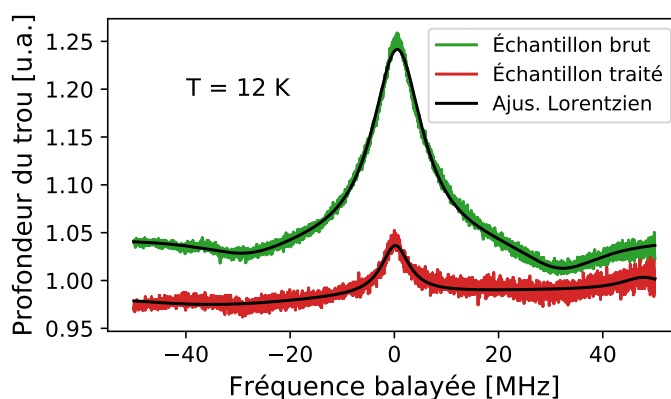


Fig. 3.18 Profondeur du trou spectral obtenue pour les deux échantillons à 12 K. Les profils sont arbitrairement décalés l'un par rapport à l'autre pour une meilleure visibilité. L'origine des fréquences est à 516 099 GHz.

Pour chaque valeur de température, un trou spectral est enregistré puis un ajustement Lorentzien permet de déterminer sa largeur. La largeur du trou en fonction de la température est présentée pour les deux échantillons mesurés sur la figure 3.19.

Sans traitement préalable des données, il apparaît que les largeurs de trous sont bien supérieures aux largeurs homogènes mesurées par écho de photons pour les mêmes températures. L'élargissement du trou est causé par la largeur du laser d'une part et principalement par la diffusion spectrale d'autre part, qui a lieu sur des échelles de temps comparables à la milliseconde, comme l'ont montré les résultats dans la section 3.3. Dans notre séquence, le temps d'attente pour permettre la relaxation du système est du même ordre de grandeur. Ainsi, pendant ce temps, le système accumule de la diffusion spectrale, ce qui permet d'expliquer l'élargissement.

Les données sont traitées de la façon suivante : un ajustement aux modèles théoriques de température présentés plus haut est d'abord réalisé sur les données sans traitement

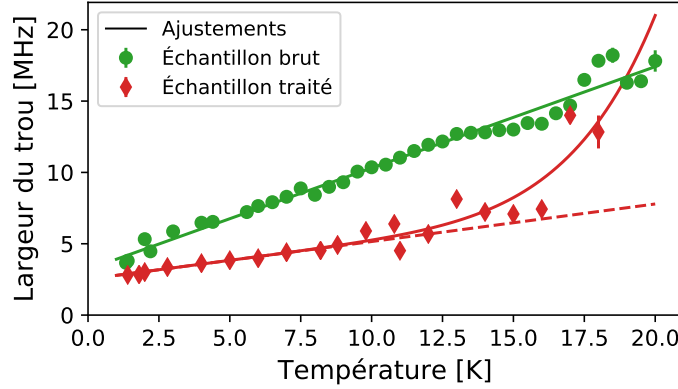


Fig. 3.19 Ajustements des modèles de température aux données brutes.

préalable (SHB) pour dégager une tendance et comparer les deux échantillons. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.5 avec un rappel des paramètres d'ajustement pour les échos de photons (2PPE). Puis un modèle d'élargissement du trou est proposé pour comprendre la différence avec les résultats de la mesure par écho de photons à deux impulsions.

TABLE 3.5 – Résumé des ajustements à Γ_{hom} pour les modèles en température.

Méthode	Échantillon	Élargissement extrapolé à 0 K [kHz]	α_{TLS} [kHz · K ⁻¹]	α_{TPR} [kHz · K ⁻⁷]
écho de photons	brut	87 ± 19	68 ± 2	négligeables
	traité	46 ± 20	13 ± 1	$4,3 \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$
creusement de trous	brut	$32 \pm 2 \cdot 10^2$	710 ± 18	négligeables
	traité	$25 \pm 5 \cdot 10^2$	263 ± 67	$10 \pm 2 \cdot 10^{-6}$

On constate sur la figure 3.19 que la largeur du trou est inférieure dans le cas de l'échantillon traité que pour l'échantillon brut. Cette observation est cohérente avec le fait que le temps de cohérence est plus grand pour l'échantillon traité. Une évolution linéaire sur une grande plage de température est observée pour l'échantillon brut, allant de 5 à 13 K, qui est compatible avec les mécanismes de TLS déjà observés dans la mesure par écho de photons. Les interactions TLS semblent dominer l'élargissement à basse température même au delà de 6 K, valeur limite de température à laquelle un écho de photons peut être mesuré. Il est plus difficile de commenter les derniers points enregistrés, étant donné que le rapport signal est faible.

Concernant l'échantillon traité, l'augmentation non-linéaire de la largeur du trou démarre aux alentours de 10 K, ce qui est en accord avec les résultats précédents. En effet, les interactions de type TPR commencent à dominer l'élargissement un peu avant 10 K dans la mesure par écho de photons. Il est intéressant de noter que dans l'échantillon de référence, on observe une évolution très similaire de l'élargissement de la largeur homogène en fonction de la température vers 10 K, les interactions TPR commencent à dominer l'élargissement [76].

Ainsi, la mesure par creusement de trou spectral permet d'une part de confirmer les

tendances observées avec la mesure par écho de photons et d'autre part d'étudier les élargissements sur des plages de température plus longues. Cependant, il est difficile de comparer les valeurs des paramètres des ajustements pour différentes méthodes sans prendre en compte la diffusion spectrale, même si les évolutions similaires des largeurs selon la température pour les deux échantillons semblent indiquer que les phénomènes à l'origine de l'élargissement du trou sont les mêmes que ceux à l'origine de l'élargissement de la largeur homogène. Dans la partie suivante, un modèle permettant une mise à l'échelle des valeurs de l'élargissement du trou par rapport à la largeur homogène est discuté en regard des résultats précédents (cf. section 3.3) sur la diffusion spectrale dans les échantillons.

Influence de la diffusion spectrale

En théorie, en supposant qu'il n'y a aucune autre contribution à l'élargissement du trou que la largeur homogène et la largeur du laser, on peut écrire que $\Gamma = \Gamma_{\text{laser}} + 2\Gamma_{\text{hom}}$. En effet, la largeur du trou est le résultat de la convolution de la largeur du laser avec deux fois la largeur homogène [201, 202]. De plus, puisque le temps total d'évolution de la séquence de creusement de trou spectral est de 3 ms, un élargissement significatif par diffusion spectrale doit être pris en compte. Ainsi, on peut écrire la largeur comme :

$$\Gamma_{\text{hom}} = \frac{\Gamma_{\text{trou}} - \Gamma_{\text{laser}}}{2} - \Gamma_{\text{SD}}$$

avec Γ_{SD} la valeur de l'élargissement par diffusion spectrale selon les paramètres du modèle ajusté aux données d'écho de photons à trois impulsions (cf. section 3.3). On considère que le laser présente une largeur de 300 kHz, qui est une estimation de la valeur RMS (*Root Mean Square*, mesure moyenne) maximale du bruit en fréquence du laser. La diffusion spectrale à 3 ms est de 540 kHz pour l'échantillon brut et 330 kHz pour l'échantillon traité. Après correction de la largeur du trou avec ces valeurs, on obtient une largeur homogène de 1 MHz à 2 K. Pourtant, la largeur homogène mesurée par écho de photons à plus haute température ne dépasse pas 500 kHz, comme on peut l'observer sur la figure 3.20. Il faut donc repenser les contributions à l'élargissement du trou.

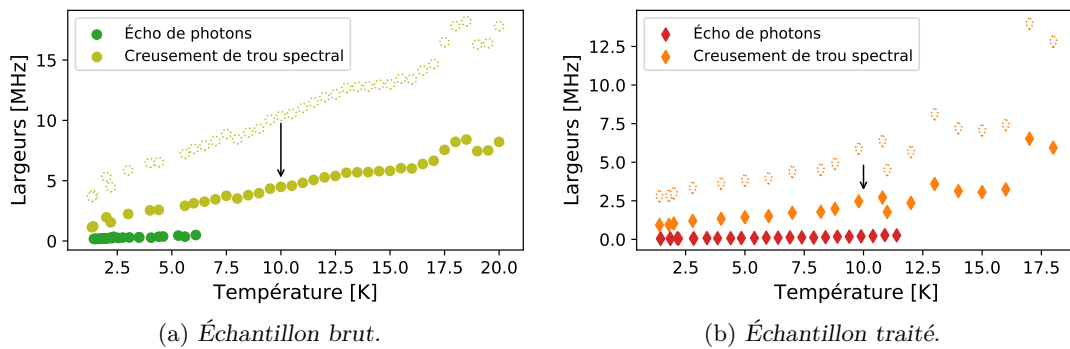


Fig. 3.20 Comparaison des valeurs des élargissements homogène et du trou. Les points vides sont les valeurs initiales des largeurs de trou. Les points remplis correspondent à la largeur du trou après corrections par l'élargissement du laser et la diffusion spectrale.

Kunkel et coll. [77] ont observé une dépendance de la diffusion spectrale dans une céramique de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ avec la température. Böttger et coll. ont montré par ailleurs

que la variation du paramètre Γ_{SD} en fonction de la température est significative dans $Y_2SiO_5:Er^{3+}$ puisqu'elle gagne 500 kHz en passant de 1,4 à 2,4 K [178]. Les résultats de la section 3.3 ont montré que les TLS, qui sont dépendants en température, sont négligeables à basse température pour des temps d'évolution inférieurs à la milliseconde. Dans notre cas, on accumule de la diffusion spectrale au delà de la milliseconde en creusant le trou, et on peut donc supposer qu'une dépendance en température de la diffusion spectrale asymptotique et du taux R est à l'origine de l'élargissement du trou dans nos données. Toutefois, sans modèle dédié, il est impossible d'évaluer avec précision la contribution de la diffusion spectrale à l'élargissement du trou. Pour la céramique $Y_2O_3:Eu^{3+}$, la diffusion spectrale asymptotique gagne 10 kHz de 2 à 5 K. Puisque l'échantillon est dominé par les interactions de type TLS à basse température, on considère que la diffusion spectrale suit l'évolution linéaire :

$$\Gamma_{SD} = \Gamma_{SD}^0 + \alpha_{SD}T$$

Pour déterminer la valeur des paramètres, la fonction $\Gamma_{\text{trou, corrigé}} - \Gamma_{\text{hom, écho}} = f(T)$ est tracée en utilisant les modèles ajustés dans les parties précédentes. Pour l'échantillon brut, la variation est linéaire, et permet de déterminer que $\Gamma_{SD}^0 = 1,4$ MHz et $\alpha_{SD} = 287$ kHz \cdot K⁻¹. Par comparaison avec les valeurs des paramètres ajustés en 3.3, la diffusion spectrale asymptotique est deux fois plus importante dans le trou. Le paramètre α en revanche est très supérieur à ce qui a pu être trouvé dans d'autres matériaux. Pour une même variation de température, l'effet est deux ordres de grandeurs plus important que dans la céramique $Y_2O_3:Eu^{3+}$ où la diffusion spectrale n'augmente que de 10 kHz de 2 à 5 K [77], mais est comparable à la variation observée dans $Y_2SiO_5:Er^{3+}$ de Γ_{SD} de 500 kHz sur 1 K [178].

En appliquant le même raisonnement à l'échantillon traité, cette fois-ci avec le modèle suivant :

$$\Gamma_{SD} = \Gamma_{SD}^0 + \alpha_{SD,1}T + \alpha_{SD,2}T^7$$

on trouve que $\Gamma_{SD}^0 = 1,1$ MHz, $\alpha_{SD,1} = 118$ kHz \cdot T⁻¹ et $\alpha_{SD,2} = 0,8 \cdot 10^{-6}$ kHz \cdot T⁻⁷. La valeur du paramètre $\alpha_{SD,2}$ est du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées précédemment dans cette thèse et dans d'autres matériaux [30, 59, 200]. En revanche, le coefficient associé à la variation linéaire avec la température de la diffusion spectrale accumulée est supérieur d'un ordre de grandeur à la valeur de 13 kHz.K⁻¹ trouvée par écho de photons à deux impulsions. Cela pourrait suggérer que les interactions TLS contribuent de façon importante à la diffusion spectrale à basse température, contrairement aux interactions TPR, qui sont négligeables à basse température. Ce modèle permet d'estimer une valeur de diffusion spectrale asymptotique en fonction de la température, pour un temps de 3 ms. La valeur est un ordre de grandeur inférieure à celle de l'échantillon brut mais trois ordres de grandeurs supérieure à celle de l'échantillon de référence.

Les éléments exposés dans cette partie restent spéculatifs. Pour déterminer plus précisément les caractéristiques de la diffusion spectrale, il faudrait réaliser une étude en température de cette dernière. Dans cette optique, la détermination des phénomènes d'élargissement des trous creusés en fonction de la température permet d'estimer la dépendance en température de la diffusion spectrale. Les résultats indiquent qu'elle peut être une source importante de déphasage dans nos échantillons.

3.5 Conclusion du chapitre et points-clé

Si le chapitre 2 avait pour but de caractériser structurellement les différences observées dans l'échantillon traité, ce chapitre a eu pour but d'identifier les différences des phénomènes de déphasage observés dans l'échantillon brut et traité, afin de mieux comprendre la relation entre les structures mises en évidence et leur rôle sur la cohérence optique.

Les premières études ont portés sur des phénomènes dont l'effet est supposé négligeable, conformément à l'étude faite sur les particules de 400 nm. Dans l'équation :

$$\Gamma_{\text{hom}} = \Gamma_{\text{pop}} + \Gamma_{\text{ion-ion}} + \Gamma_{\text{ion-spin}} + \Gamma_{\text{phonons}} + \Gamma_{\text{TLS}} \quad (3.16)$$

le terme d'interaction ion – ion est principalement lié à la concentration en dopant et à la diffusion spectrale instantanée. Les mesures de temps de cohérence en faisant varier la puissance incidente ont montré qu'il n'y avait pas d'élargissement significatif lié à l'ISD, mais qu'il était possible d'élargir rapidement la raie par effet thermique. Un rapide calcul a permis de borner la contribution maximale de l'ISD à 500 Hz dans l'échantillon brut et à 230 Hz dans l'échantillon traité.

Les interactions ion – spin sont principalement magnétiques, et les résultats de ce chapitre ont montré que la largeur homogène optique du système ne varie pas avec l'application d'un champ magnétique, que ce soit pour l'échantillon brut ou l'échantillon traité. En revanche, la largeur de trou varie avec l'application du champ magnétique, et reflète la sensibilité plus grande des transitions de spin aux interactions magnétiques, qui seront discutées dans la sous-section 4.2.4. Compte tenu des incertitudes, les interactions magnétiques ne contribuent pas à plus de 5 kHz d'élargissement, que ce soit dans l'échantillon brut ou traité.

L'interaction entre le réseau cristallin et les phonons a été mesurée en faisant varier la température lors de la mesure de temps de cohérence. Les valeurs des coefficients des interactions TPR sont suffisamment proches des valeurs rapportés dans la littérature pour affirmer que les nanoparticules ont une bonne qualité cristalline, mais n'ont pas permis de mettre en évidence une différence entre échantillon brut et traité. En revanche, cette étude de la dépendance en température a permis d'étudier l'influence des TLS, qui est plus importante sur la largeur homogène de l'échantillon brut, et est grandement réduite pour l'échantillon traité. Cette différence peut être corrélée avec la diminution de l'influence des lacunes d'oxygène dans l'échantillon traité, qui tend à stabiliser les fluctuations de charge et réduire la largeur homogène après traitement.

Enfin, on note la présence d'un phénomène de diffusion spectrale plus rapide pour l'échantillon brut que pour l'échantillon traité, qui contribue à la différence de largeur homogène observée mais aussi à l'augmentation rapide avec la température de la largeur des trous creusés à basse température.

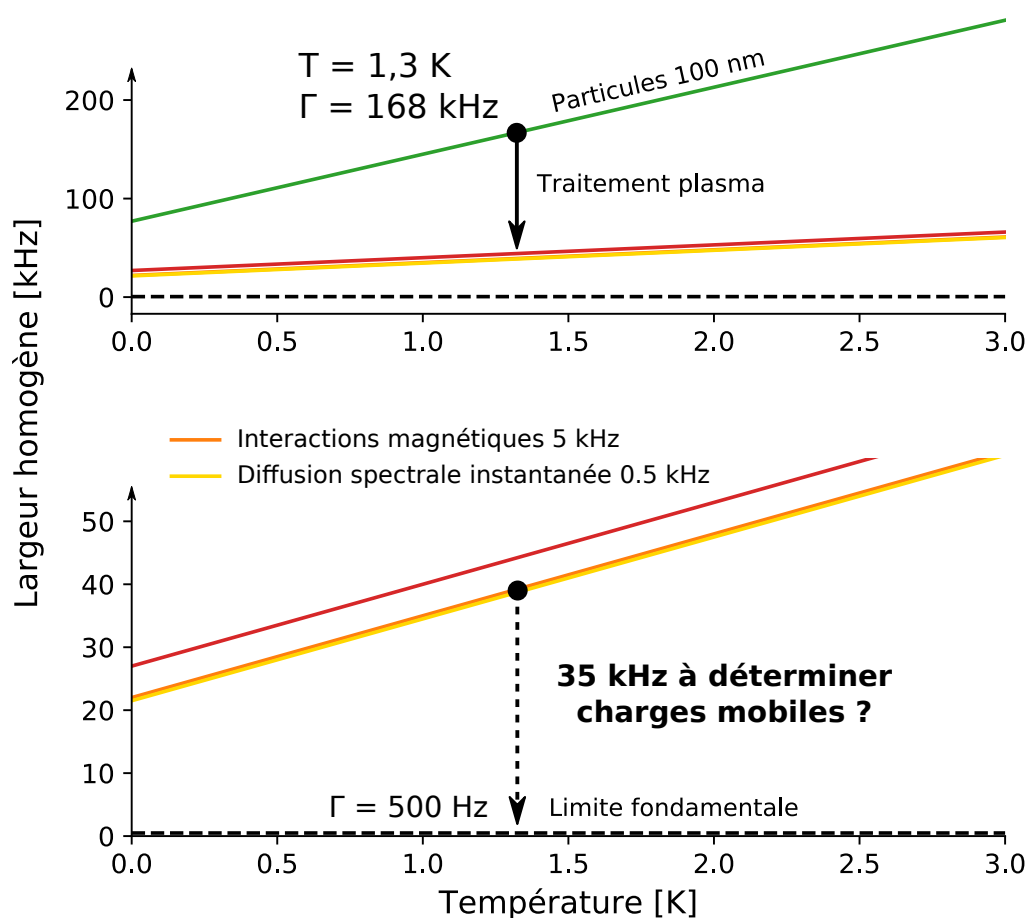


Fig. 3.21 Résumé des contributions des différentes interactions étudiées dans le chapitre. Elles mettent en évidence un offset d'environ 35 kHz qu'il reste à déterminer.

L'ensemble de ces résultats permet de confirmer que la majeure partie du déphasage optique dans les nanoparticules est d'origine électrique, et est lié à l'interaction des charges mobiles avec les défauts cristallins comme les lacunes d'oxygène ou les oxygènes interstitiels. Dans le modèle présenté dans la sous-section 3.1.2 et avec les paramètres de l'étude [76], la contribution des fluctuations de charge à la surface serait de 1 MHz à 1,3 K pour une taille de particules de 100 nm, alors qu'on observe des largeurs homogènes dans nos échantillons $< 200 \text{ kHz}$ dans cette gamme de température. Nous pensons donc que la source majeure de déphasage dans les nanoparticules provient de fluctuations de charges mobiles en volume dans le matériau. Cette hypothèse sur la relation structure – propriétés permet ainsi d'envisager une optimisation du matériau en travaillant sur la réduction des lacunes d'oxygène par des moyens comme le traitement plasma, qui seraient capable de diminuer la densité de charges mobiles dans le matériau et augmenter le temps de cohérence.

Points clés

- La diffusion spectrale instantanée est limitée à 500 Hz dans l'échantillon brut et à 230 Hz dans l'échantillon traité.

-
- Les interactions magnétiques n'ont pas d'influence sur la cohérence optique et leur contribution à l'élargissement est inférieure à 5 kHz dans l'échantillon brut et traité.
 - Il existe un phénomène de diffusion spectrale plus rapide dans les particules brutes que dans les particules traitées, qui est dépendant en température et élargit grandement les trous spectraux.
 - L'influence des TLS sur la largeur homogène des nanoparticules est réduite après traitement plasma, et peut être reliée à la concentration en lacunes d'oxygène du matériau.
 - La cohérence optique dans les nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ est dominée par les interactions électriques, qui sont par hypothèses liées aux fluctuations de charges en volume du matériau.

CHAPITRE 4

Contrôle optique de la cohérence nucléaire de spins dans des nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Sommaire

4.1	Préliminaires	126
4.1.1	Spins en information quantique	126
4.1.2	Écho Raman à deux couleurs	130
4.1.3	Montage expérimental	132
4.2	Caractérisation optique de la transition	134
4.2.1	Pompage optique par creusement de trou spectral	134
4.2.2	Largeur inhomogène de spin	137
4.2.3	Temps de cohérence de spin nucléaire	138
4.2.4	Spin et champ magnétique	139
4.3	Découplage dynamique	143
4.3.1	Principes et intérêts	143
4.3.2	Accroissement du temps de cohérence de spin	146
4.3.3	Retour sur l'influence du champ magnétique	149
4.3.4	Corrélation de phase des impulsions	152
4.4	Conclusion et points-clés du chapitre	156

*Ce chapitre reprend en grande partie les travaux exposés dans l'article suivant : All-optical control of long-lived nuclear spins in rare-earth doped nanoparticles, D. Serrano, J. Karlsson, A. Fossati, A. Ferrier, P. Goldner, *Nature Communications* **9**, 2127 (2018).*

Les systèmes à l'échelle nanométrique qui permettent un couplage cohérent de la lumière et qui possèdent des spins nucléaires offrent des propriétés clés dans le développement des technologies quantiques. Préserver ces propriétés du passage à l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique est un défi que nous tentons de relever depuis le début de cette thèse. Dans le but de coupler les nanoparticules dopées terres rares aux micro-cavités optiques, il est important d'avoir des temps de cohérence les plus longs possibles, que ce soit dans le domaine optique ou nucléaire. Dans ce chapitre, la cohérence quantique de spin nucléaire dans $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ est étudiée. L'étude spectroscopique permet de proposer une méthode d'accroissement du temps de cohérence à l'échelle de la milliseconde qui fait de ces nanoparticules un matériau de choix pour des interfaces lumière–matière–spin au sein d'architectures quantiques hybrides.

4.1 Préliminaires

Cette partie a pour but d'exposer brièvement le contexte et l'état de l'art de l'étude présentée dans ce chapitre avant de détailler la spécificité des moyens expérimentaux mis en œuvre. Elle brosse un large tableau de quelques systèmes massifs et nanométriques présentant une cohérence de spin. Elle permet de se rendre compte des échelles de temps mises en jeu dans ces systèmes, ainsi que des techniques habituellement utilisées pour leur étude.

4.1.1 Spins en information quantique

Jusqu'à présent, nous avons étudié la cohérence quantique optique des matériaux. Cette cohérence s'établit à l'aide de champs électromagnétiques dans le domaine optique et correspond à des interactions entre niveaux électroniques, c'est-à-dire des niveaux issus de l'interaction entre la terre rare et le champ cristallin ou par couplage spin-orbite. En raffinant les interactions, on peut lever une dégénérescence supplémentaire au niveau nucléaire, par interaction entre les électrons et les noyaux. On obtient alors des niveaux qualifiés « d'hyperfins » et dont les fréquences d'excitation appartiennent au domaine des radiofréquences.

En informatique quantique, les temps de cohérence doivent être les plus longs possibles afin de permettre d'effectuer les opérations (portes quantiques) nécessaires à la réalisation d'algorithmes quantiques. Typiquement, un temps permettant la réalisation de 10^4 à 10^5 opérations (c.-à-d. de l'ordre de 10^4 à 10^5 fois le temps d'application d'une opération) permet la mise en place d'un code de gestion d'erreurs et la conservation de l'information quantique au cours de son traitement [203]. L'avantage principal des systèmes composés de spins comparés aux systèmes optiques repose simplement sur des temps de cohérence en moyenne plus grands de quelques ordres de grandeurs. Cet effet est généralement dû à une sensibilité moins grande des spins vis-à-vis de l'environnement, ce qui diminue alors la décohérence grâce à un couplage plus faible. Un autre avantage est l'utilisation de techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN), mises en place pour le contrôle de spin depuis plus de 50 ans et qui ont permis le développement de techniques de manipulation précises et maintenant bien connues. Une revue faisant état de la possibilité de mettre en œuvre un ordinateur quantique à l'aide de ces spins peut être trouvée en référence [204].

Il faut distinguer deux catégories de spin : les spins électroniques et les spins nucléaires. Les spins électroniques font de très bons processeurs quantiques puisqu'ils sont facilement manipulables (transitions de l'ordre du GHz, on dispose technologiquement d'outils pour résoudre ces transitions) mais aussi parce qu'ils peuvent être couplés aux temps courts à d'autres spins électroniques, du fait de leurs plus grandes interactions, permettant alors d'élaborer des portes quantiques. Ainsi, les exigences en terme de temps de cohérence sont réduites au temps de réalisation d'une seule opération quantique. Les spins nucléaires, quant à eux plus lents à manipuler car plus difficile à coupler, sont bien plus adaptés aux mémoires quantiques en raison de la décohérence plus faible observée dans ces systèmes. Ils constituent des systèmes idéaux pour le stockage d'information après application des portes quantiques. On trouve dans la littérature divers systèmes basés sur ce type de spin : dopants ou donneurs dans le silicium, centres NV du diamant et ions de terres rares. Ils sont dans la suite brièvement examinés.

Spins uniques dans le silicium

Le silicium, composant de base des processeurs en informatique classique, peut être utilisé comme plate-forme pour le traitement de l'information quantique. Les limitations technologiques actuelles en terme de taille des systèmes d'informatique classique comme la loi de Moore ont fait émerger l'observation de phénomènes quantiques liés notamment à la présence naturelle d'impuretés dans le silicium des transistors. Des interactions entre dopants individuels et un ensemble d'atomes de silicium à basse température peuvent être observées [205], et ouvrent la voie à de nouvelles études de systèmes quantiques. Les dopants (phosphore, antimoine, ...) disposent généralement d'un spin électronique dont les interactions avec le spin nucléaire du silicium sont faibles. En effet, l'abondance relative de l'ordre de 5% en ^{29}Si (spin nucléaire $I = 1/2$) est faible contrairement au silicium ^{28}Si (spin nucléaire $I = 0$), d'abondance 92% et permet d'envisager des temps de cohérence de spin longs.

Dans le silicium, un spin électronique peut être réalisé par confinement naturel d'un élément dopant de type donneur d'électrons, qui agit alors comme un piège. Cet élément est usuellement le phosphore ^{31}P qui possède aussi d'un spin nucléaire non nul. Diverses méthodes et études sur cet atome font état de temps de cohérence de spin de l'ordre de la seconde dans un cristal isotopiquement enrichi en ^{28}Si avec une concentration inférieure à 50 ppm en ^{29}Si [206, 181]. Cette pureté du cristal permet ainsi de supprimer la diffusion des interactions de type flip-flop entre spins nucléaires de la matrice hôte et met en évidence des phénomènes de décohérence liés aux interactions entre atomes de phosphore. La photo-ionisation du phosphore dans un tel matériau permet d'un autre côté de s'affranchir du spin électronique et de supprimer la décohérence qui y est liée. Cette méthode conduit à un temps de cohérence de spin nucléaire d'environ 180 s [207]. Avec cet élément, il est notamment possible de concevoir un ordinateur quantique en utilisant un réseau de ^{31}P [208]. D'autres éléments donneurs comme l'antimoine ^{121}Sb ou le bismuth ^{209}Bi peuvent être implantés artificiellement dans le silicium. Ils sont utilisés car facilement distinguables des atomes de phosphore naturellement présents, permettent de réaliser des études sur les propriétés de l'implantation des atomes dans le silicium tout en créant des nanostructures avec des temps de cohérence de spin nucléaire de l'ordre de la milliseconde à quelques centaines de nanomètres de la surface et disposent aussi de transitions d'horloge [209, 210].

Une autre approche consiste à interagir avec des spins issus de structures hétérogènes ou de boîtes quantiques fabriquées par lithographie sur silicium. Par exemple, des temps de cohérence de 400 μs ont été obtenus pour des spins électroniques uniques avec une technique de découplage dynamique (méthode présentée plus loin dans ce chapitre, cf. sous-section 4.3.1) sur une boîte quantique de silicium-germanium déposée sur silicium [211].

Centres colorés du diamant

Tout comme le silicium, le carbone est intéressant pour l'élaboration de matériaux contenant des spins électroniques ou nucléaires. L'isotope ^{12}C du carbone ne possède pas de spin nucléaire et permet donc la fabrication d'une matrice dépourvue de spins. Ainsi, tout comme le phosphore, des dopants peuvent être utilisés comme spins pour l'information quantique en subissant peu d'interactions. Les centres NV^- (*Nitrogen Vacancy*)

dans le diamant sont des centres colorés (i.e. des centres capables d'émettre un photon par fluorescence) issus de lacunes de carbone et de défauts d'azote qui disposent d'un spin électronique. Ils possèdent un état fondamental électronique triplet de spin dont la dégénérescence peut être totalement levée avec l'application d'un champ magnétique par effet Zeeman. Ces centres ont un comportement analogue aux dopants de terre rare dans les cristaux puisqu'ils font de très bons capteurs et peuvent aussi être utilisés en information quantique. Une revue sur leurs utilisations variées en information quantique peut être trouvée en référence [212].

Une des sources principales de décohérence dans ces matériaux est l'interaction avec d'autres centres NV. En réduisant le nombre de centres par contrôle de la synthèse et par implantation d'azote, des temps de cohérence de spin de 350 μs sont observés dans le diamant massif [213], mais restent limités par interaction avec les spins du carbone ^{13}C . Tout comme pour le silicium, une synthèse isotopiquement haute pureté d'un cristal massif de diamant permet d'éliminer la plupart du bruit de spin lié aux ^{13}C ou aux autres impuretés paramagnétiques. Ainsi, en réduisant la quantité de ^{13}C à 0,3% et le taux d'impureté à moins de 10^{13} cm^{-3} , un temps de cohérence de spin électronique unique de 1,8 ms est observé à température ambiante dans un cristal fabriqué par CVD [58]. Le temps de cohérence le plus long jamais rapporté à ce jour dans un diamant massif haute pureté (0.01% ^{13}C) tire parti du découplage dynamique CPMG (cf. sous-section 4.3.1) qui permet d'obtenir un temps de cohérence de spin de 0,6 s à 77 K [214]. Dans l'ensemble, l'avantage principal des centres colorés du diamant sur les spins dans le silicium est la possibilité de les étudier par excitation optique à température ambiante.

À l'échelle nanométrique, une cohérence de spin a pu être observée avec des centres NV^- dans des nanodiamants commerciaux. Le temps de cohérence avec un découplage dynamique s'élève à 4,85 μs [215] et permet la comparaison avec le même système à l'état massif. Ainsi, le temps de cohérence dans ce système semble limité par le temps de vie T_1 plus court à l'échelle nanométrique que dans le cristal massif. Plus récemment, des temps de cohérence allant jusqu'à 67 μs ont aussi été rapportés avec une méthode de découplage dynamique mais cette fois-ci avec des nanodiamants fabriqués à partir de diamant massif de haute pureté [216].

Il existe d'autres centres colorés dans le diamant comme les centres SiV ou GeV, qui possèdent deux lacunes de carbone pour une insertion de silicium ou de germanium, ainsi que d'autres matériaux de type diamant comme le carbure de silicium SiC. Des temps de cohérence de 80 μs à température ambiante et 19 ns à 2 K ont été déterminés respectivement dans un centre SiV [217] et un centre GeV [218].

Terres rares dans les cristaux

Largement étudiées dans le domaine optique, notamment pour des applications en physique des lasers, les terres rares dans les cristaux peuvent aussi montrer des cohérences de spin nucléaire longues. Il existe pour toute terre rare des isotopes plus ou moins abondants possédant un spin nucléaire. Chaque terre rare dispose d'une structure qui doit d'abord être résolue par spectroscopie avant de pouvoir en étudier la cohérence. La littérature fait état de quelques terres rares principalement étudiées dans le cadre d'applications en information quantique et plus particulièrement pour des mémoires quantiques.

Ces cas sont brièvement exposés afin de rendre compte des méthodes d'études employées dans de tels systèmes.

Les deux terres rares les plus étudiées pour les applications en mémoire quantique sont le praséodyme et l'euporium. Ces terres rares sont diamagnétiques, c'est-à-dire qu'elles possèdent un nombre pair d'électrons $4f$, et possèdent toutes deux un isotope avec un spin nucléaire $I = 5/2$. Ces atomes ont été étudiés dans plusieurs matériaux avec quelques résultats notables, en particulier pour le cristal de Y_2SiO_5 .

La cohérence de spin a été montrée dans un cristal de $^{141}\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ à l'aide d'une excitation de type écho Raman (technique présentée dans la sous-section 4.1.2) qui est utilisée dans le cadre de la démonstration d'un stockage par transparence induite électromagnétiquement (présentée dans la sous-section 5.1.2). Ce schéma d'excitation de cohérence à deux couleurs met en avant les avantages d'une excitation optique qui permet d'une part d'obtenir une efficacité d'écho importante avec une grande puissance laser, et d'autre part d'éviter une étape de préparation des atomes [219]. Le temps de cohérence hyperfin associé à la transition à 10 MHz [220] est en moyenne de 500 μs entre 2 et 6 K, contrairement au T_2 optique qui chute après 3 K [221]. Pour des applications en information quantique, ce temps de cohérence de spin est néanmoins trop court : la fréquence de transition hyperfine de 10 MHz limite les champs de contrôle à quelques MHz (soit quelques μs de temps d'opération) et le nombre d'opérations qui peuvent être effectuées selon ce temps est limité à 10^3 , un ordre de grandeur inférieur à l'idéal requis de 10^4 – 10^5 . Toujours dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$, l'application d'un champ magnétique précis selon l'une des directions du cristal permet de rendre la transition insensible au premier ordre aux fluctuations magnétiques (point ZEF0Z, *Z*Ero *F*irst *O*rdre *Z*eeman) et augmente le temps de cohérence de spin à 82 ms [222]. D'autres démonstrations sur le même système font état de temps de cohérence de spin de l'ordre de plusieurs secondes [17, 223]. D'autres matériaux ont aussi été étudiés [224] et présentent des propriétés similaires.

Les matrices dopées à l'euporium sont des systèmes tout aussi intéressants du fait du faible moment magnétique de l'euporium et des temps de vie de population longs reportés par le passé. Pour un cristal de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$, un temps de cohérence hyperfin de 15,5 ms a été démontré en utilisant une excitation à deux photons de type écho Raman [225]. Le découplage dynamique permet d'augmenter le temps de cohérence hyperfin à 474 ms avec des échos détectables jusqu'à 6,5 s [226]. Ce matériau est aussi celui dans lequel a été établi le record de temps de cohérence pour un spin adressable optiquement : par application d'un champ magnétique de façon à se positionner sur un ZEF0Z, et avec l'utilisation d'une séquence de découplage dynamique, le temps de cohérence hyperfin est évalué à 360 min [13]. Mais la cohérence de spin de l'euporium a aussi été étudiée dans des matériaux polycristallins, notamment des céramiques transparentes. Le temps de cohérence de spin de la transition à 29 MHz pour l'euporium ^{151}Eu a été évalué à 16 ms et celui de la transition à 73 MHz pour l'euporium ^{153}Eu à 14 ms, chacun sous faible champ magnétique de quelques mT dans une céramique de Y_2O_3 [227].

Même si l'euporium et le praséodyme sont les principales terres rares étudiées pour les mémoires quantiques, la cohérence de spin peut aussi être étudiée dans les terres rares paramagnétiques qui possèdent un électron $4f$ non apparié. Il existe alors une cohérence de spin électronique et une cohérence de spin nucléaire. Dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Nd}^{3+}$, le temps de

cohérence de spin nucléaire a été évalué à 9 ms, soit deux ordres de grandeur plus grand que le temps de cohérence de spin électronique [24]. La cohérence de spin de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Nd}^{3+}$ a aussi été utilisée dans un protocole AFC (cf. sous-section 5.1.2) pour une application en téléportation quantique [22]. Dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Yb}^{3+}$, un temps de cohérence de spin nucléaire allant jusqu'à 4 ms a été déterminé [228].

Résumé

Les différents systèmes exposés ont plusieurs points communs dans leur approche : un contrôle de la synthèse du matériau afin de réduire les impuretés et le bruit magnétique permet d'augmenter le temps de cohérence. La purification isotopique est maintenant systématiquement mise en place dans les diamants ou dans le silicium, afin de maximiser la cohérence de spin en réduisant la diffusion des interactions de type flip-flop de spin nucléaire. De plus, l'étude de la cohérence quantique de spin est souvent accompagnée d'un travail d'extension du temps de cohérence par découplage dynamique ou par l'exploitation des transitions d'horloge ou ZEFOZ, insensibles aux fluctuations magnétiques.

Les temps de cohérence sont en général de l'ordre de la milliseconde à la seconde pour des systèmes à l'état massif. Prédire l'ordre de grandeur du temps de cohérence de spin dans les nanomatériaux est un véritable défi : selon le système, le cristal, la structure ou la méthode de synthèse, les effets de certaines catégories de défauts ou de processus de déphasage peuvent varier et de nouveaux phénomènes de décohérence sont observés [216]. Dans les centres NV^- , la cohérence de spin est principalement limitée par le temps de vie de population de spin T_1 alors que pour les terres rares, la contribution principale provient des interactions avec les phonons ou les défauts cristallins. Jusqu'à maintenant, aucune cohérence de spin nucléaire n'a été étudiée dans un cristal dopé terres rares à l'échelle nanométrique.

Les spins dans le silicium sont prometteurs en terme d'implémentation quantique mais aucune étude compétitive faisant état d'une cohérence quantique dans un matériau nanométrique n'a été rapportée, contrairement aux nanodiamants. Même si ces derniers ont des temps de cohérence de spin court, ils peuvent être couplés à un grand nombre de systèmes. Dans cette optique, il apparaît que les systèmes à base de terres rares dans les cristaux remplissent les deux critères principaux : temps de cohérence de spin long et versatilité de forme, taille et structure à l'échelle nanométrique. Cette partie nous amène ainsi à nous concentrer sur des nanoparticules dopées à l'euporium, un candidat prometteur en terme de temps de cohérence pour les technologies informatiques quantiques.

4.1.2 Écho Raman à deux couleurs

L'euporium possède deux isotopes ^{151}Eu (44,77%) et ^{153}Eu (52,23%). Chacun de ces isotopes possède un spin nucléaire $I = 5/2$ et donne lieu à des niveaux hyperfins par interaction du gradient de champ électrique des charges électroniques avec le moment quadripolaire du noyau (interaction quadripolaire). Ainsi, les niveaux $J = 0$ du niveau optique $^7\text{F}_0$ sont séparés en trois sous-niveaux doublement dégénérés, et séparés de 10 – 100 MHz [30].

Comme dans les autres terres rares, les transitions de spin sont souvent plus difficiles à manipuler puisque les spins sont moins sensibles à leur environnement. L'objectif est

de créer une cohérence entre niveaux fondamentaux hyperfins. Dans le cristal Y_2SiO_5 , il est possible d'exciter directement la transition avec des radio-fréquences. Expérimentalement, il n'a pas été possible de réaliser cette excitation dans Y_2O_3 , probablement en raison d'une puissance radio-fréquence trop faible ou d'un effet de symétrie qui empêche l'absorption. Une façon de s'affranchir d'une excitation radiofréquence est alors d'utiliser un schéma d'excitation Raman à deux fréquences optiques (couleurs) qui permet d'engendrer une cohérence de spin. En effet, les excitations optiques sont avant tout plus efficaces et plus rapides pour le système puisqu'elles tirent parti d'une plus grande force d'oscillateur des transitions optiques, là où il serait nécessaire d'incorporer des antennes ou bobines radio-fréquences à proximité des spins du système pour une excitation efficace directe des transitions hyperfines. Par ailleurs, la plus courte longueur d'onde de la lumière permet une meilleure sélectivité spatiale, ce qui est particulièrement intéressant pour l'étude de nanomatériaux, surtout dans la perspective d'interagir sélectivement avec des nanoparticules uniques. Le schéma présenté figure 4.1 permet de mieux comprendre le principe de l'excitation à deux couleurs mise en place dans ce chapitre.

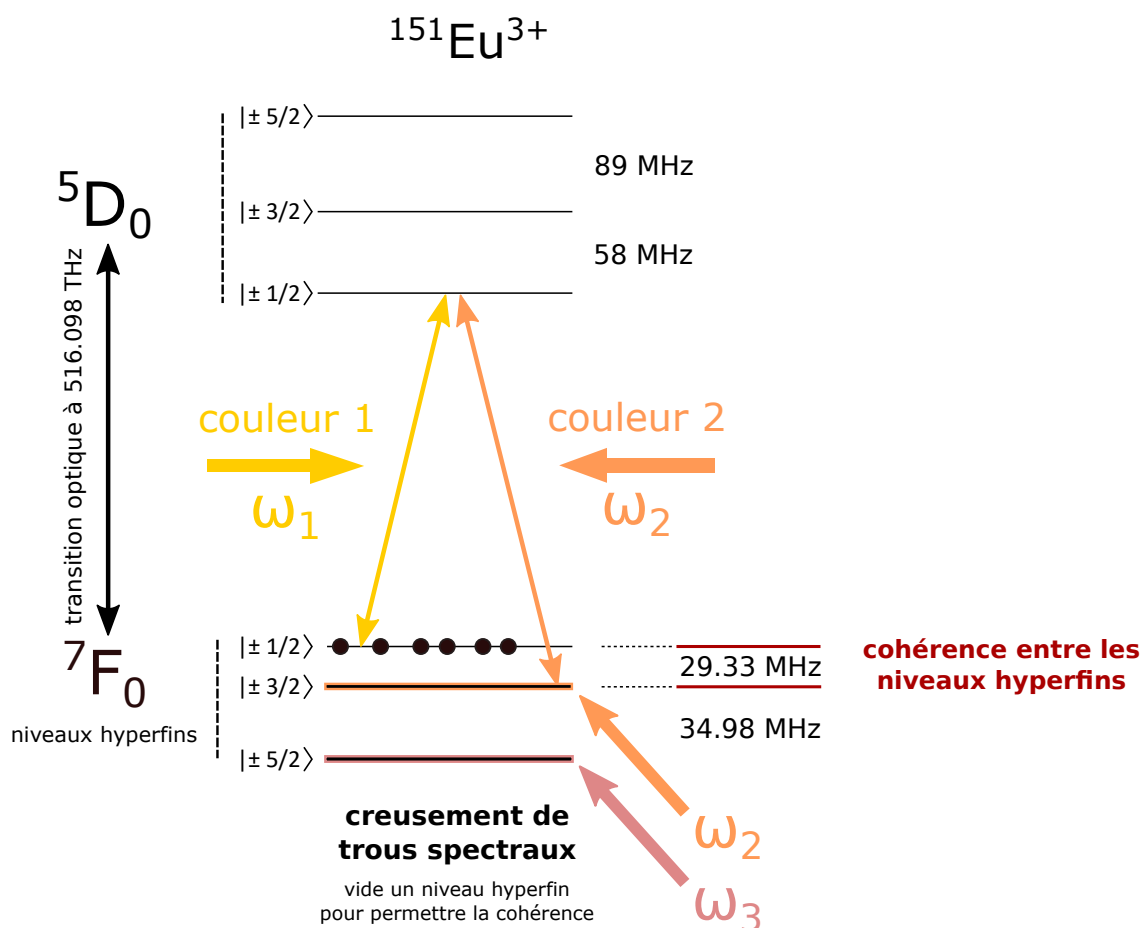


Fig. 4.1 Schéma d'excitation à deux couleurs dans l'euporium $^{151}\text{Eu}^{3+}$.

La première couleur vient transporter des ions de l'état fondamental vers le premier état excité hyperfin de l'euporium ^{151}Eu . Par émission stimulée, la deuxième couleur

permet de transférer ces ions dans un état fondamental hyperfin déterminé. Ces deux couleurs sont appliquées simultanément. Ainsi, on peut créer une cohérence entre un premier niveau hyperfin de l'état fondamental et le premier niveau hyperfin de l'état excité, une cohérence entre un deuxième niveau hyperfin de l'état fondamental et le premier niveau hyperfin de l'état excité, qui conduit alors à une cohérence entre le premier niveau hyperfin de l'état fondamental et le second. En représentant par \leftrightarrow la cohérence entre deux niveaux, on peut résumer ce procédé de la manière suivante :

$$(\pm |1/2\rangle \leftrightarrow \pm |exc\rangle) + (\pm |3/2\rangle \leftrightarrow \pm |exc\rangle) \iff \pm |1/2\rangle \leftrightarrow \pm |3/2\rangle \quad (4.1)$$

Un tel schéma d'excitation nécessite cependant une préparation optique pour être efficace ainsi qu'un système lambda (cf. sous-section 5.1.2) avec un niveau commun en résonance de la transition ou hors-résonance. L'excitation hors résonance a l'avantage de ne pas peupler le niveau excité et limite le bruit de fluorescence de la manipulation. Toutefois, pour les ions de terres rares, les largeurs inhomogènes des transitions sont souvent bien supérieures aux largeurs homogènes (GHz contre MHz). L'écart nécessaire pour être hors résonance est alors trop important pour assurer une excitation efficace de la cohérence de spin, selon les équations de populations qui régissent le système. Dans notre cas, on utilise une excitation en résonance, même si certaines démonstrations du protocole ont pu être réalisées hors résonance dans l'erbium par exemple [229]. Une étape de creusement de trou spectral est réalisée avant la première excitation afin de vider les niveaux hyperfins $\pm |3/2\rangle$ et $\pm |5/2\rangle$ (cf. sous-section 4.2.1). Sa mise en place pour l'excitation hyperfine de niveaux fondamentaux a été rapportée entre autre dans le $\text{Pr}^{3+}:\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ avec une bonne efficacité [20].

La séquence optique totale utilisée dans tout ce chapitre consiste par conséquent en :

1. une étape de préparation de creusement de trou spectral afin de vider les niveaux hyperfins,
2. un écho Raman à deux couleurs qui va permettre de créer la cohérence,
3. une étape de repompage à la fin de la séquence d'écho qui permet une réinitialisation optique du système.

L'étape de creusement de trou spectral est détaillée dans la partie 4.2.1.

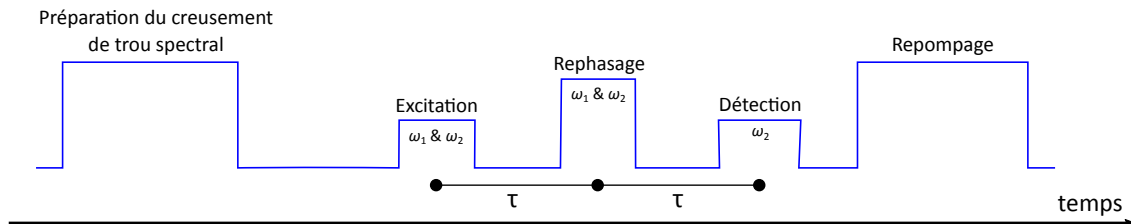


Fig. 4.2 Séquence optique globale utilisée dans ce chapitre.

4.1.3 Montage expérimental

Dans ce chapitre, l'échantillon se présente sous forme d'une poudre de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopée à 0,5%. Ces particules ont été synthétisées et calcinées selon le

mode opératoire présenté précédemment (cf. sous-section 1.2.2), avec les mêmes réactifs initiaux mais une concentration en urée de 0,3 M. La cristallisation selon la structure cubique (groupe d'espace Ia-3) est vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre et permet de déterminer la taille moyenne des cristallites qui est évaluée à 130 ± 10 nm. L'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) permet de s'assurer que les particules ne sont pas agrégées et d'estimer la distribution en taille de l'ensemble à 400 ± 80 nm. Une autre poudre de nanoparticules de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, cette fois dopée à 0.3 % avec une taille moyenne d'objets de 140 ± 45 nm est étudiée sommairement, et seuls quelques résultats préliminaires sont présentés. Le diffractogramme de chaque poudre et une image MEB associée sont présentés sur la figure 4.3 ci-dessous. Pour les diffractogrammes, seules les raies les plus intenses sont étiquetées. L'ensemble des raies correspond bien à Y_2O_3 . L'étude de nanoparticules de diamètre moyen 400 nm dans ce chapitre est justifiée par une meilleure connaissance optique du matériau, provenant des travaux antérieurs à cette thèse [75]. La caractérisation optique des petites particules étudiées dans cette thèse au chapitre 3 permettra à terme une étude similaire de la cohérence de spin.

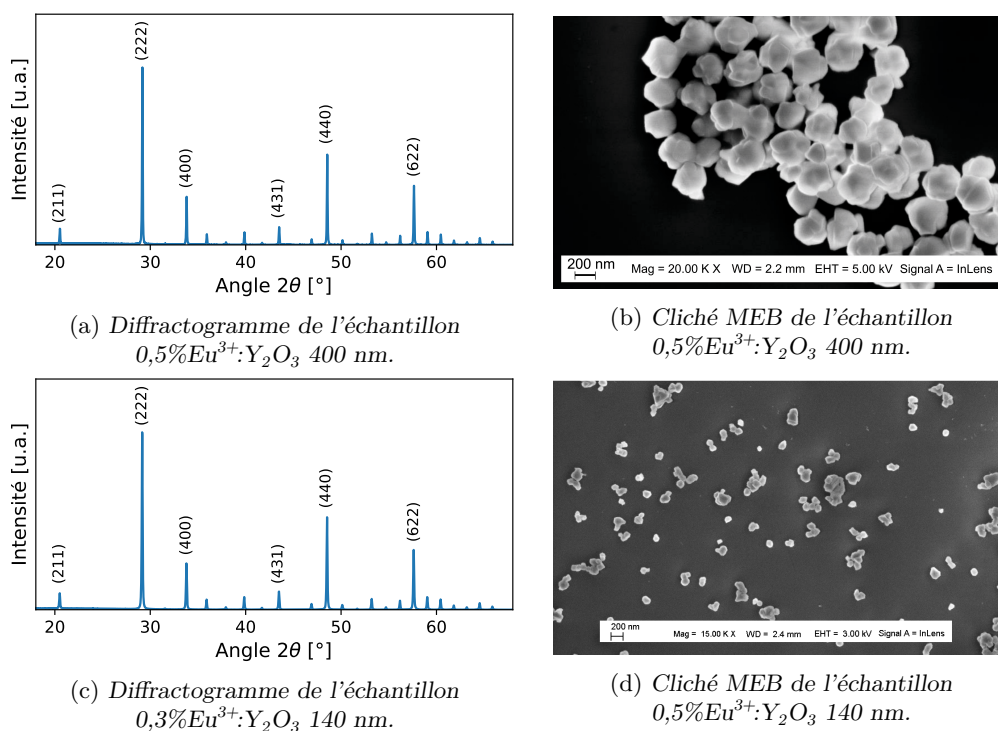


Fig. 4.3 DRX et clichés MEB des matériaux utilisés dans ce chapitre.

Une quantité de poudre libre donnée, correspondant à environ 10^{11} à 10^{12} particules, est placée entre deux plaques de verre séparées par une rondelle de cuivre d'épaisseur 500 μm . Ce porte échantillon est monté sur la canne du cryostat La largeur instantanée du laser est estimée à 150 kHz à la fréquence 516,098 THz (580,882 nm dans la vide) pour les expériences suivantes. Le système est maintenu à 5 K. Le schéma 4.4 rappelle le montage optique utilisé pour la création des deux couleurs, dont le détail est donné en annexe A.

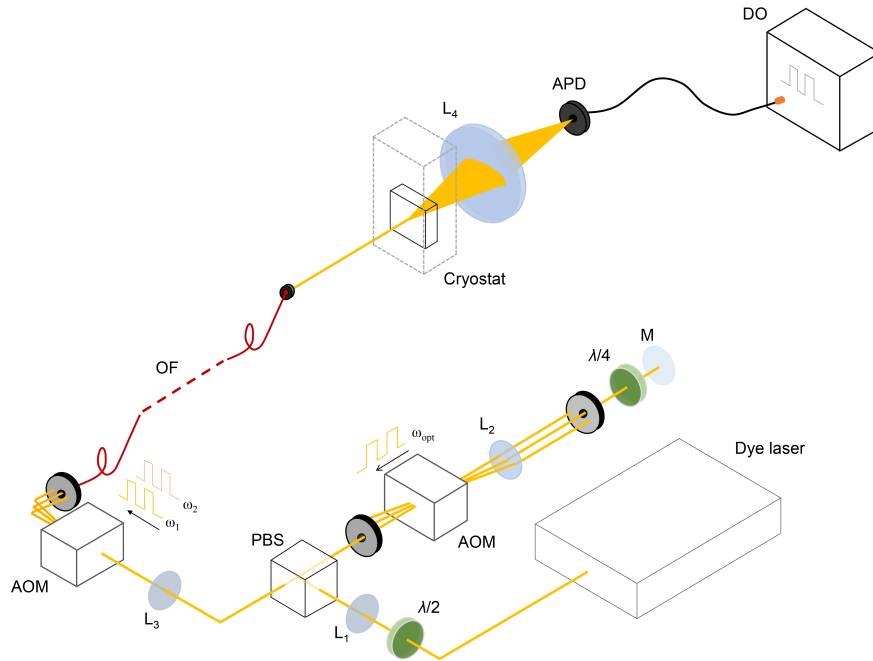


Fig. 4.4 Schéma du montage expérimental. Dye laser : laser à colorant, PBS : lame séparatrice polarisée, OF : fibre optique, APD : photodiode avalanche, L_n : lentilles, DO : oscilloscope digital. Les éléments sans étiquettes sont des trous d'épingle.

4.2 Caractérisation optique de la transition

Dans cette partie, la transition de spin à 29,34 MHz est caractérisée par voie optique. Le trou creusé initialement est étudié pour déterminer le temps de vie de population. Les largeurs inhomogènes et homogènes sont déterminées à l'aide de la séquence d'écho de spin présentée précédemment. Enfin, comme suggéré par l'étude bibliographique, la dynamique des interactions magnétiques est sondée par l'application d'un champ magnétique.

4.2.1 Pompage optique par creusement de trou spectral

Afin de sonder la transition hyperfine $\pm |1/2\rangle \leftrightarrow \pm |3/2\rangle$, une étape de préparation des niveaux d'énergie est nécessaire. Les fréquences $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ (cf. figure 4.1) sont choisies par rapport à la transition optique ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de sorte que $|\omega_2 - \omega_1| = 29,34$ MHz et $|\omega_3 - \omega_2| = 34,98$ MHz. En détection, l'origine des fréquences est fixée à ω_2 par rapport à la transition optique à 516.098 THz (580.882 nm), et permet d'écrire $\omega'_1 = -29.34$ MHz et $\omega'_3 = +34.98$ MHz en prenant $\omega'_2 = 0$. Par creusement de trou spectral à ω_2 et ω_3 par rapport à la couleur principale ω_1 , les niveaux hyperfins $\pm |3/2\rangle$ et $\pm |5/2\rangle$ sont dépeuplés et le niveau $\pm |1/2\rangle$ est peuplé selon une sous-catégorie d'ions au sein de la largeur inhomogène optique d'absorption de l'état excité. Chaque impulsion de brûlage est appliquée pendant 100 μ s et balaie une largeur fréquentielle de 2 MHz. Par exemple, la fréquence de l'impulsion pour ω_2 varie linéairement pendant 100 μ s de $\omega_2 - 1$ MHz à $\omega_2 + 1$ MHz. Il en est de même pour ω_3 .

Comme évoqué dans la sous-section 3.2.3, le creusement de trou spectral ne peut être efficace que si le temps de relaxation des niveaux hyperfins est plus grand que le temps de relaxation optique. Une fois creusé, le trou se résorbe progressivement au cours du temps en suivant une évolution régie par le temps de vie T_1 de la transition hyperfine. Pour mesurer ce temps, on applique une séquence de creusement de trou spectral présentée figure 4.5a en allongeant progressivement le temps de lecture. Les résultats sont présentés sur la figure 4.5.

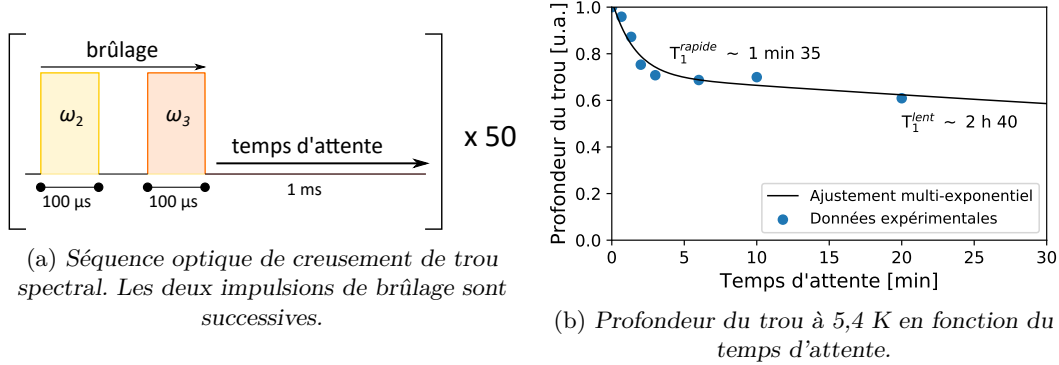


Fig. 4.5 Mesure du temps de vie de la transition hyperfine.

À 5,4 K, deux régimes distincts de déclin peuvent être observés. Le premier est caractérisé par un temps de vie de 1 min 35 s et le second par un temps de vie supérieur à 2 h. L'échelle de la figure est volontairement large pour mettre en valeur le fait que le trou ne s'est toujours pas totalement résorbé après 20 min. Comme le temps de vie optique de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ est de l'ordre de la milliseconde, le creusement de trou spectral peut donc être efficacement utilisé pour préparer le système. Par ailleurs, compte tenu de la limite fondamentale $T_2 = 2T_1$, on ne s'attend pas à ce que le temps de cohérence de spin soit limité par le temps de vie à basse température, contrairement à ce qu'on a pu voir pour d'autres systèmes, comme les nanodiamants (cf. sous-section 4.1.1).

Une étude en température du temps de vie de trou présenté figure 4.6 montre que les deux régimes d'évolution ne se comportent pas de la même manière avec une augmentation de la température de 5 à 20 K. En effet, on constate que le temps de vie décroît rapidement avec la température, et très rapidement au delà de 16 K. L'ordre de grandeur du temps de vie hyperfin passe ainsi en une dizaine de K de l'heure à la milliseconde. La présence de deux régimes d'évolution de la profondeur du trou peut être expliqué par une sensibilité différente aux mécanismes de déphasage par TLS (Two-Level Systems, cf. sous-section 3.4.1) pour deux populations d'ions. La présence de trois niveaux hyperfins peut aussi modifier les dynamiques de peuplement des niveaux et donner lieu à des taux différents. L'étude de ces deux mécanismes n'a pas été approfondie.

Dans la suite, un temps d'attente de 1 ms entre chaque segment de brûlage est choisi et permet d'augmenter l'efficacité du procédé, autorisant la relaxation des ions vers d'autres niveaux. Ceci permet d'éviter la saturation et d'augmenter la probabilité de transition. En appliquant la séquence de creusement de trou spectral de la figure 4.5a, on obtient le profil de transmission présenté sur la figure 4.7a. On constate sur ce profil que pour un décalage de fréquence de 29,34 MHz, la transmission est basse, ce qui correspond à une bonne absorption, là où la transmission est élevée à $\omega_2 = 0$ MHz et $\omega_3 = 34,98$ MHz, ce

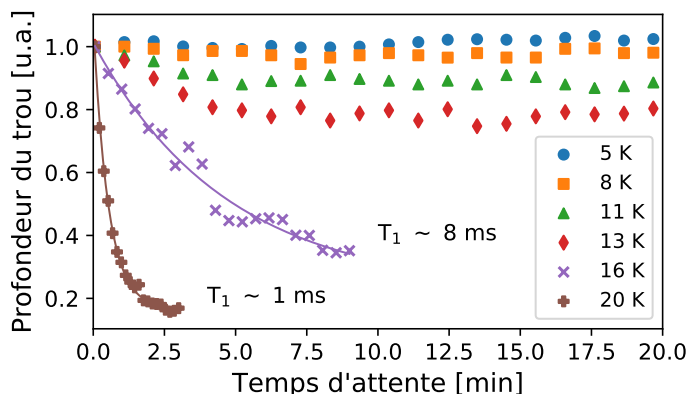
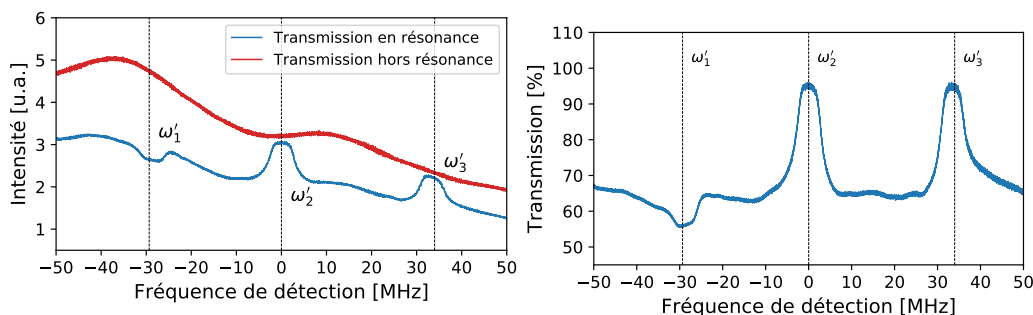


Fig. 4.6 Évolution de la profondeur du trou en fonction de la température.

qui montre que le creusement de trou spectral a bien lieu. La comparaison avec le profil à 580,81 nm loin de la fréquence de résonance à 580,88 nm permet alors de déterminer l'efficacité de la préparation optique et de déterminer la transmission.



(a) Profil expérimental de creusement de trou spectral à 0 et 34,98 MHz.

(b) Transmission expérimentale corrigée.

Fig. 4.7 Mesure de l'efficacité du creusement de trou spectral.

Après le pompage optique par creusement de trou spectral, la transmission de la poudre entre les niveaux hyperfins est modifiée. Sur la figure 4.7b, le niveau fondamental $\pm|1/2\rangle$ est peuplé puisque la transmission est plus faible que pour les deux autres transitions à ω_2 et ω_3 . Ces dernières atteignent des valeurs proches de 95% et démontrent l'efficacité du pompage optique et le dépeuplement des niveaux $\pm|3/2\rangle$ et $\pm|5/2\rangle$.

À l'aide d'une transformée de Fourier du signal de détection hétérodyne, on est capable de révéler les battements entre le signal de la référence et le signal d'écho. On observe ainsi l'écho de spin à la fréquence ω_1 (figure 4.8). La différence de résolution observée avec les systèmes optiques présentés précédemment est liée à la longueur temporelle plus importante des impulsions d'excitation qui augmente la résolution spectrale de la transformée de Fourier, et qui est permise par une largeur homogène plus fine spectralement. La bonne résolution du signal et un rapport signal sur bruit voisin de 10 permettent ainsi d'envisager une caractérisation complète du système.

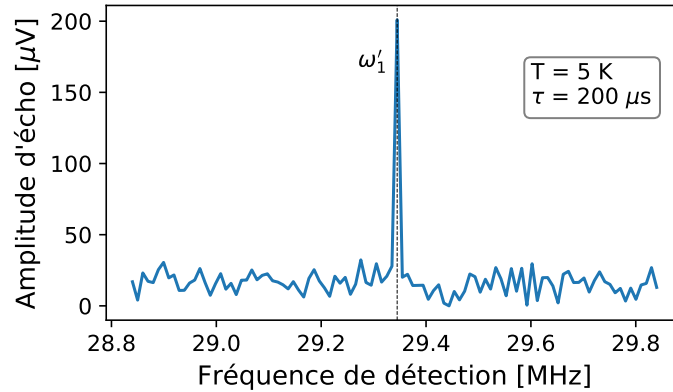


Fig. 4.8 Signal d'écho de spin à 29,34 MHz.

4.2.2 Largeur inhomogène de spin

La séquence optique de spin a d'abord été utilisée pour déterminer l'élargissement inhomogène de la transition nucléaire $\pm |1/2\rangle \leftrightarrow \pm |3/2\rangle$. En utilisant le signal présenté figure 4.8, on enregistre l'intensité de l'écho selon la différence de fréquence $\omega_2 - \omega_1$ dans les impulsions à deux couleurs avec un délai τ fixé à 200 μs . Les données sont présentées figure 4.9.

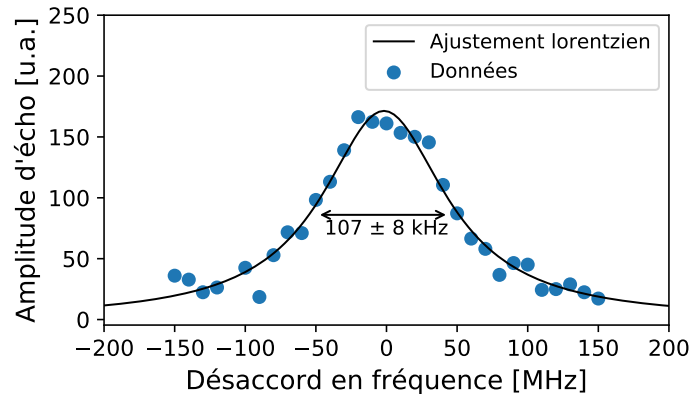


Fig. 4.9 Largeur inhomogène hyperfine à 29,34 MHz.

Un ajustement de type Lorentzien et une estimation subséquente des barres d'erreurs grâce au rapport signal sur bruit et à la précision de la méthode permet de déterminer la valeur de la largeur inhomogène à 107 ± 8 kHz. Cette valeur est légèrement inférieure à une étude d'un cristal massif de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ où la largeur inhomogène de la transition à 29,34 MHz est évaluée à 170 ± 20 kHz pour ^{151}Eu et 400 ± 10 kHz pour ^{153}Eu par une autre méthode de type creusement de trou spectral [30]. Elle est en revanche quasi-identique à la valeur déterminée plus récemment dans le même matériau sous forme de céramique, où la largeur inhomogène a été estimée à 104 ± 5 kHz [227]. Cette comparaison permet de confirmer que la qualité cristalline des nanoparticules est bonne, comme cela avait déjà été observé pour le même matériau mais avec une transition optique [76], et que la présence de défauts ponctuels est faible.

4.2.3 Temps de cohérence de spin nucléaire

Tout comme dans le domaine optique, le temps de cohérence de spin nucléaire est accessible par une expérience d'écho de spin à deux couleurs [20]. Ici, grâce au schéma Raman, l'excitation peut se faire dans le domaine optique. La séquence d'écho à deux impulsions est classique et ne change pas par rapport à ce qui a été décrit précédemment. Les temps d'évolution ne sont cependant pas du même ordre de grandeur.

L'aire des impulsions dans la séquence d'écho de spin à deux impulsions ainsi que la puissance d'entrée de chacune des deux couleurs sont optimisées pour maximiser le signal d'écho de spin. Dans les travaux présentés ci-dessous, les résultats sont obtenus avec des impulsions de 100 μ s et une puissance optique totale à deux couleurs de 120 mW. Même si cette puissance d'entrée est élevée, une large partie de l'intensité est dissipée par diffusion de la lumière dans l'échantillon de poudre. Le risque de surchauffe liée à l'excitation laser a été étudié en faisant varier la puissance incidente et il a été conclu que cet effet était négligeable. Le rapport des puissances des deux couleurs est aussi ajusté de manière à maximiser le signal d'écho de spin. Une excitation plus basse d'environ 14 mW est utilisée pour l'impulsion de détection hétérodyne. Le délai optique varie et le déclin d'amplitude de l'écho est enregistré. Les résultats sont donnés sur la figure 4.10.

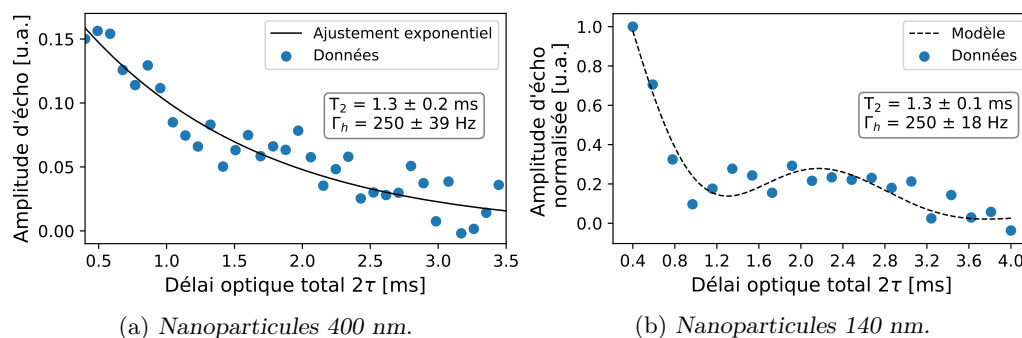


Fig. 4.10 Déclins d'amplitude d'écho de spin à champ magnétique nul.

Pour les particules de 400 nm de diamètre moyen, le déclin est exponentiel et un ajustement des données permet ainsi d'évaluer le temps de cohérence de spin à 1.3 ± 0.2 ms. Pour les particules de 140 nm de diamètre moyen, le déclin présenté ci-dessus constitue un résultat récent et préliminaire à une future étude plus approfondie. Il montre que l'on est capable d'une part d'observer un signal d'écho de spin dans les petites particules, mais aussi que ce signal donne accès à un temps de cohérence à l'échelle de la milliseconde, similaire à celui trouvé dans les grosses particules. Ce résultat est remarquable et est une première pour un système à cette échelle. Il est très prometteur pour le couplage aux micro-cavités compte tenu de ce qui a été exposé dans le chapitre 1 : on peut envisager que les propriétés nucléaires du matériau se conservent tout comme les propriétés optiques lorsqu'on réduit la taille. La forme du déclin laisse penser à une modulation qui a déjà été observée dans la céramique transparente de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [227] et le cristal massif de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [226, 225]. Le modèle ajusté aux données est directement repris de l'étude

de la céramique :

$$S(\tau) = S_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \left[1 + m \cos^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)\right] \quad (4.2)$$

avec ω la fréquence de modulation, τ le délai optique et m l'amplitude de modulation. Il peut être interprété de plusieurs manières : un faible résidu de champ magnétique module l'intensité de l'écho par levée de dégénérescence des niveaux hyperfins ou bien les noyaux ^{89}Y du réseau cristallin modulent cette intensité par interaction superhyperfine. La comparaison entre l'absence de modulation pour les grosses particules et sa présence pour les petites reste sans explication. Avec le modèle, le temps de cohérence de spin pour les petites particules est ainsi évalué à 1.3 ± 0.1 ms. D'autres mesures ont été effectuées sur d'autres échantillons, donnant une variation générale du temps de cohérence de 1 à 3 ms.

Ces temps de cohérence de spin nucléaire sont à l'heure actuelle les temps de cohérence les plus longs jamais mesurés pour un ensemble de spins manipulables optiquement dans des nanomatériaux. Ils sont **un** ordre de grandeur inférieurs à celui calculé pour le matériau équivalent sous forme de céramique transparente (16 ms [227]) et pour le cristal massif de Y_2SiO_5 (19 ms [226]). Ces valeurs montrent que la cohérence de spin est mieux conservée lors du passage du matériau massif au système nanométrique. En effet, pour la cohérence optique, les temps de cohérence présentés dans cette thèse sont de l'ordre de 10 μs et sont **deux** ordres de grandeurs inférieurs à la valeur estimée dans le meilleur cristal massif [29]. Les mécanismes intervenant dans la décohérence optique sont donc différents de ceux intervenant dans la décohérence de spin. Afin de les déterminer, une étude en champ magnétique a été réalisée.

4.2.4 Spin et champ magnétique

Sensibilité de la transition de spin aux champs extérieurs

En général, les processus de déphasage de la cohérence de spin sont dominés dans les cristaux dopés terres rares par des interactions magnétiques provenant des atomes de la matrice cristalline, et plus particulièrement de l'yttrium ^{89}Y , qui possède un spin nucléaire. Ces processus peuvent être grandement réduits par application d'un champ magnétique, qui permet de sonder la dynamique de ces interactions [178]. Les résultats et observations des parties précédentes mettent en avant le fait que la cohérence de spin est mieux préservée lors du passage du cristal massif au système nanométrique pour $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Ainsi, les mécanismes limitant la décohérence optiques sont supposés différents de ceux limitant la cohérence de spin. Là où un bruit électrique dominerait le déphasage optique, ce serait un bruit magnétique qui influencerait majoritairement le déphasage des spins.

Les niveaux optiques $^5\text{D}_0$ et $^7\text{F}_0$ sont bien séparés des autres niveaux optiques ($\Delta E (^5\text{D}_0 - ^5\text{D}_1) = 1600 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E (^7\text{F}_0 - ^7\text{F}_1) = 170 \text{ cm}^{-1}$), ce qui réduit la contribution électronique au second ordre. Pour évaluer la sensibilité de la transition, on évalue le rapport gyromagnétique moyen des états. Typiquement, les facteurs gyromagnétiques moyens de l'euporium ^{151}Eu dans les états fondamentaux et excités sont respectivement 2.8 kHz/mT et 9.6 kHz/mT dans $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [230]. Ces valeurs sont proches des contributions à la largeur homogène de spin par effet Zeeman ($\sim 10 \text{ kHz/mT}$), et montrent que la transition

optique est aussi sensible aux fluctuations magnétiques que les transitions hyperfines. En effet, pour la transition optique dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$, le déphasage supplémentaire produit par les fluctuations magnétiques est de 40 Hz pour une largeur réduite à 122 Hz sous 10 mT. La transition de spin passe de 17 Hz à 12 Hz sous l'application d'un champ. Dans le cristal massif de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, la contribution des fluctuations magnétiques à la transition optique ne serait que de 10 Hz et la largeur homogène de spin est estimée à 29 Hz [231]. L'ensemble de ces valeurs montre que les déphasages produits par les fluctuations magnétiques pour la transition optique ou hyperfine sont comparables, et de l'ordre de quelques Hz à quelques dizaines de Hz. Ainsi, on s'attend à ce que les transitions optiques aient des sensibilités similaires aux transitions entre états fondamentaux hyperfins dans les nanoparticules et que l'application d'un champ magnétique réduise la largeur homogène.

Au contraire, la sensibilité au champ électrique de la transition optique est très différente de celle de la transition de spin. Une étude de l'influence d'un champ électrique sur la cohérence optique des nanomatériaux est réalisée dans la sous-section 5.2.2. Une brève étude bibliographique permet néanmoins d'affirmer que les coefficients Stark optiques, facteurs quantifiant l'effet du champ électrique sur l'élargissement d'une transition, sont de l'ordre du $\text{kHz}/(\text{V}\cdot\text{cm}^{-1})$ dans les cristaux dopés terres rares. Le coefficient Stark de spin est en revanche bien plus bas, de l'ordre de $1 \text{ Hz}/(\text{V}\cdot\text{cm}^{-1})$ [232], ce qui signifie que la transition de spin est significativement peu sensible au bruit électrique. L'hypothèse émise pour la cohérence optique, selon laquelle des porteurs de charges électriques du matériau seraient responsables d'une grande partie de la décohérence [76], ne peut pas être transposée à la transition hyperfine. En effet, les interactions électriques sont en 4 à 5 ordres de grandeur plus faibles que les interactions magnétiques à l'échelle des spins, qui fait donc des interactions magnétiques la source de décohérence principale de la transition hyperfine [232]. Le tableau 4.1 résume quelques ordres de grandeurs pour le système $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ céramique transparente et illustre les différentes sensibilités du système aux champs.

	Sensibilité		Largeur homogène [kHz]	Contribution [Hz]	
	Champ magnétique	Champ électrique		Perturbations magnétiques	Perturbations électriques
Transition optique	1–100 kHz/mT	50 kHz/(V/cm)	3200	$\approx 3\text{--}300$	2900–3200
Transition de spin	10 kHz/mT	$\approx 1 \text{ Hz}/(\text{V}/\text{cm})$	26	26	$\approx 0 \%$

TABLE 4.1 – Ordres de grandeur des sensibilités aux champs pour le système $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ céramique transparente.

Effet du champ magnétique sur la transition hyperfine

Un champ magnétique est appliqué au système par le biais de bobines de Helmholtz placées à l'extérieur du cryostat. L'application d'un tel champ a tout d'abord pour effet d'augmenter la largeur inhomogène de la transition à 29,34 MHz. Un élargissement de l'ordre de $44 \text{ kHz} \cdot \text{mT}^{-1}$ est déterminé figure 4.11. Comme chaque particule possède

une orientation aléatoire de ses domaines cristallins, les ions ne ressentent pas tous le même champ magnétique. L'effet Zeeman donne alors lieu à une distribution de décalage des niveaux, qui augmente l'inhomogénéité de la transition. En d'autres termes, chacun des niveaux magnétiques constituant la largeur inhomogène se sépare en deux niveaux Zeeman, qui élargissent alors la transition. Cette augmentation de largeur s'accompagne d'une diminution de l'amplitude d'écho. Dans notre système, des champs magnétiques jusqu'à 9 mT sont appliqués. Au delà de cette limite, le rapport signal sur bruit n'est plus suffisant pour garantir la fiabilité de la mesure quand bien même des champs magnétiques jusqu'à 3 T sont disponibles au laboratoire (cf. 3.2.3). L'étude de l'ensemble des dynamiques magnétiques en jeu dans notre système représente alors un défi, compte tenu du faible signal disponible à haut champ.

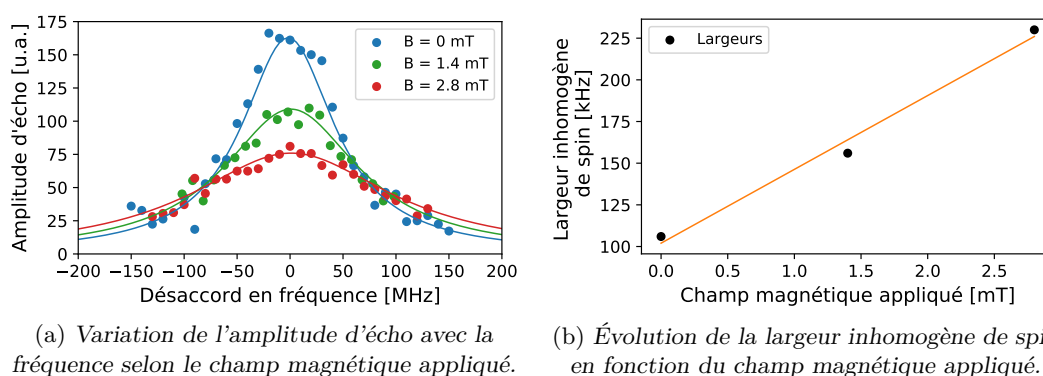


Fig. 4.11 Effet du champ magnétique sur la transition hyperfine.

L'application d'un champ magnétique au système pendant l'écho optique de spin permet de sonder les dynamiques magnétiques intervenant dans les processus de décohérence de spin nucléaire. Avec un champ magnétique appliqué faible, la largeur homogène de la transition diminue et le temps de cohérence augmente. Ainsi, de 0 à 9 mT, le temps de cohérence T_2 voit sa valeur tripler, passant de 1,3 ms à 2,9 ms.

Pour une meilleure visibilité, les déclins sont tracés en échelle logarithmique. Sur chacun des déclins, une seule exponentielle suffit pour un ajustement correct des données, soulignant ainsi l'absence de diffusion spectrale à haut champ magnétique. Cette information montre aussi que le temps typique de fluctuation des interactions magnétiques est inférieur au temps d'évolution de spin des ions Eu^{3+} . Un faible champ magnétique suffit à faire diminuer rapidement la largeur homogène du système. Des précisions sur la nature de l'interaction magnétique mise en évidence ici sont données dans la sous-section 4.3.3 grâce à d'autres expériences. Des impuretés ou des processus magnétiques de faible amplitude peuvent alors être contrôlés par l'application d'un champ magnétique faible, alors que l'application d'un champ magnétique faible ou intense ne modifie pas la cohérence optique du même système pour le même matériau [76] ou pour les particules plus petites (cf. 3.2.3). Ainsi, cette expérience permet d'affirmer que les processus liés à la décohérence des ions europiums dans les nanoparticules de Y_2O_3 sont différents selon qu'on se trouve dans le domaine optique ou nucléaire.

La connaissance basique des propriétés de la transition de spin permet alors d'envisager des méthodes plus complexes d'étude comme l'utilisation d'une technique de découplage

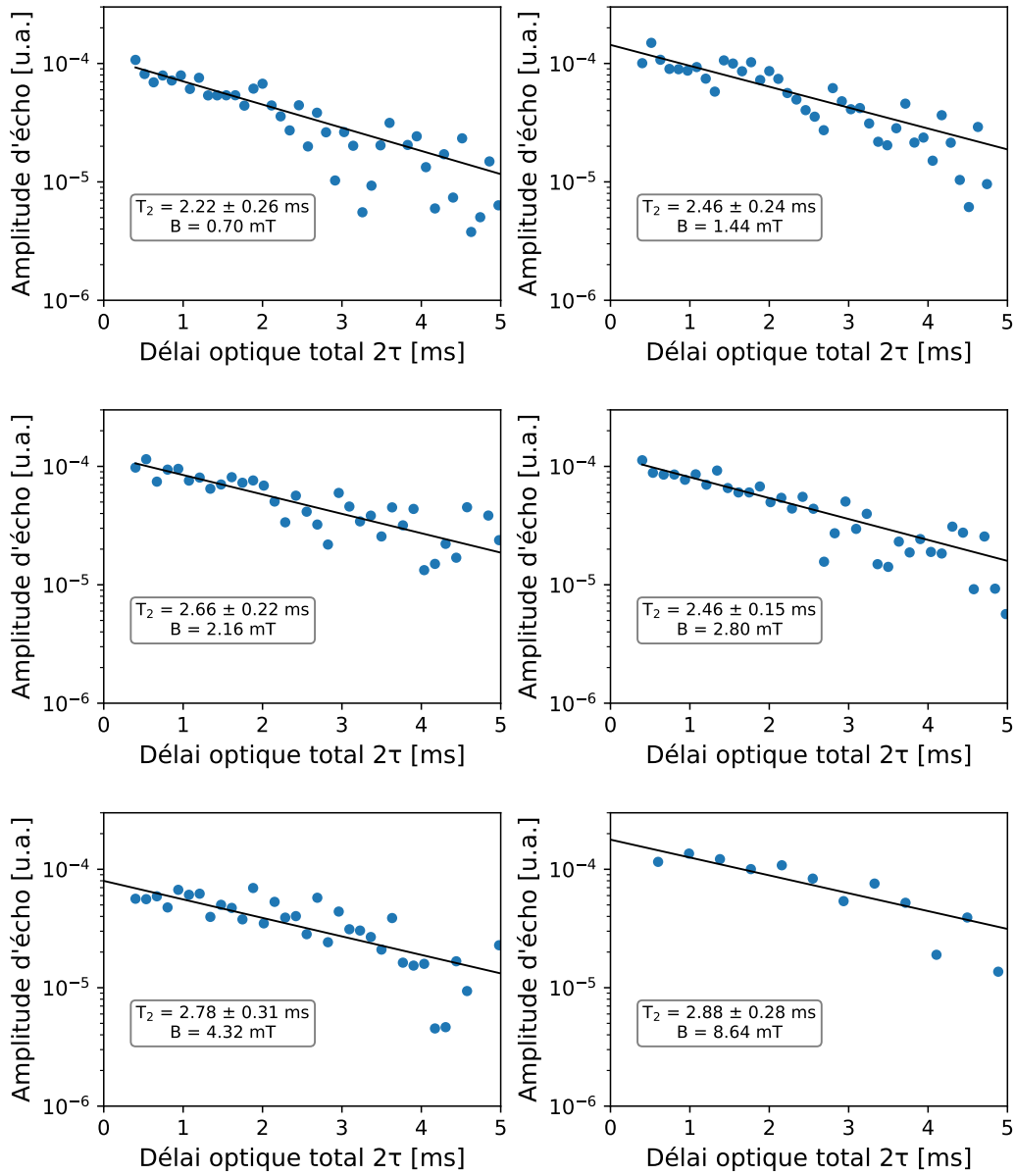


Fig. 4.12 Évolution du temps de cohérence selon l'intensité du champ magnétique appliqué au système.

dynamique. Elle repose sur l'utilisation d'un champ extérieur pour contrôler certains paramètres de la transition, et fait l'objet de la section suivante.

4.3 Découplage dynamique

4.3.1 Principes et intérêts

Avec le développement des technologies quantiques, des stratégies de contrôle et de préservation de la cohérence quantique doivent être mises en place afin de maximiser les performances de tels systèmes. Le maintien de la cohérence quantique en dépit de l'effet irréversible du bruit lié à l'environnement du système est un défi à la fois conceptuel et expérimental. La manipulation d'états quantiques doit idéalement pouvoir être faite sans risquer de brouiller la cohérence du système et il est donc nécessaire de développer des méthodes visant à découpler la cohérence du système de son environnement.

Il existe principalement deux catégories de méthodes pour y arriver. D'un côté, les méthodes dites « passives » reposent sur la préparation d'états quantiques dont la symétrie les décorrèle de leur environnement en empêchant l'accumulation de bruit lors des opérations quantiques [233]. Ces états permettent alors de réaliser des calculs quantiques « sans bruit » et ne compromettent pas la cohérence du système. De l'autre, les méthodes « actives » consistent à agir sur le système afin de le découpler de son environnement. Le système est observé en permanence et l'écart est compensé conditionnellement à l'aide d'une boucle de rétroaction. Une autre catégorie de méthodes « actives » consiste en l'application de séquences de contrôle extérieures au système (qui ne nécessite donc pas d'être observé) et permettent en théorie de moyennner ou filtrer les effets indésirables de l'environnement. La dynamique de la décohérence par exemple, peut être affectée par des champs de contrôle variant selon un temps caractéristique plus petit que le temps de mémoire ou de cohérence du système considéré.

Une approche désormais bien connue de contrôle de la décohérence d'un système est celle du découplage dynamique. Formalisé en 1998 [234], le principe remonte aux premières expériences d'échos de spin nucléaire dans les années 1950 [42]. En effet, une des premières séquences de découplage dynamique a été proposée par CARR et PURCELL, dont l'objectif était de réduire l'effet de la diffusion moléculaire dans les liquides sur les mesures de temps de cohérence de spin [235]. Suite à l'excitation de la cohérence avec une impulsion $\pi/2$, la séquence CP consiste à appliquer un nombre $2N$ d'impulsions radiofréquences rapides et successives d'aire π afin de provoquer l'inversion de population du système pour contrôler le déphasage. Dans la sphère de Bloch, l'application d'une impulsion π est analogue à un retournement temporel ; ainsi, idéalement, si les spins ont subi un déphasage de $+\phi$ pendant dt , ils subiront un déphasage de $-\phi$ après l'impulsion π pendant dt . On peut appliquer une autre impulsion π une fois que la phase accumulée est de nouveau $+\phi$ et ainsi de suite, moyennant ainsi le déphasage des spins à 0. Ces impulsions sont séparées temporellement de τ si le délai initial entre l'excitation et la première impulsion π est $\tau/2$. Des échos intermédiaires peuvent être observés entre chaque jeu d'impulsions π . Leur intensité décroît exponentiellement selon le temps de cohérence, et permet alors dans l'étude de CARL et PURCELL de s'affranchir de la diffusion moléculaire, dont les effets sont réduits du fait des temps d'évolution courts entre chaque écho. L'inconvénient principal de la méthode est toutefois sa grande sensibilité à l'aire des impulsions π : ce paramètre est suffisamment critique pour que la moindre erreur prenne rapidement de l'ampleur avec un nombre croissant d'impulsions. Un schéma illustrant les effets d'une telle séquence est donné figure 4.13.

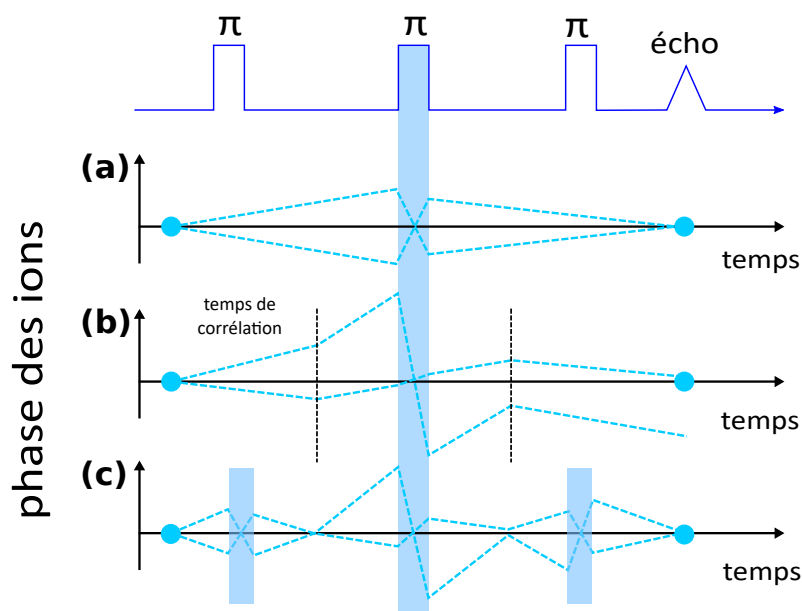


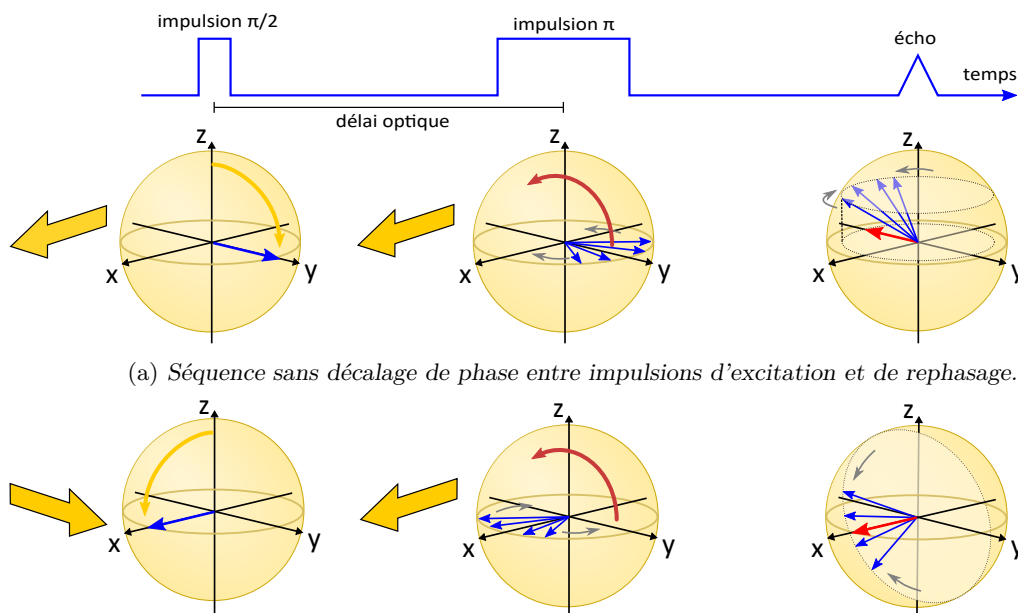
Fig. 4.13 Schéma de l'effet de la séquence CP sur le système. (a) La phase est normalement rephasée après l'impulsion π ; (b) si le temps de corrélation des fluctuations est plus court que le délai, le déphasage n'est pas complètement rephasé ; (c) une séquence d'impulsions π plus rapides que le temps de corrélation des fluctuations permet de préserver la cohérence.

Cette idée a été reprise plus tard par MEIBOOM et GILL, qui ont adapté la séquence de CARL et PURCELL pour donner la séquence CPMG (CARR, PURCELL, MEIBOOM, GILL) [236]. Cette méthode diffère de la précédente par deux points :

- les impulsions π successives sont cohérentes entre elles.
- la phase de l'impulsion d'excitation initiale $\pi/2$ est décalée de 90° par rapport à la phase des impulsions π sur la sphère de Bloch. On dit alors de l'excitation qu'elle est transverse.

Concrètement, les impulsions π n'opèrent plus dans la même direction que l'excitation, et ont toutes la même direction. Ainsi, les erreurs d'aire sur les impulsions sont accumulées seulement dans la direction de l'impulsion initiale et non plus dans la direction des impulsions de rephasage. La polarisation est par ailleurs fidèlement conservée grâce au décalage de phase des impulsions de 90° . Sur la figure 4.14a, l'excitation et le retour en phase se font dans la même direction. S'il y a une erreur sur l'aire de l'impulsion de rephasage, celle-ci va se propager plus vite lorsque plusieurs impulsions seront appliquées successivement. Au moment du rephasage de l'ensemble, la polarisation est le résultat de la projection sur le plan équatorial des vecteurs associés à chaque ion. Elle diminue alors progressivement à mesure que des erreurs sont commises. Avec un décalage de 90° dans la phase de l'impulsion d'excitation par rapport aux impulsions de rephasage, les échos intermédiaires ont la même phase, puisqu'ils ne sont pas sans cesse retournés sur la sphère de Bloch. Sur la figure 4.14b, on constate qu'une erreur sur l'aire de l'impulsion de rephasage n'a que peu d'effet sur la polarisation au moment du retour en phase de l'ensemble. Le but de cette séquence consiste alors à augmenter le nombre d'impulsions et le taux de répétition de ces impulsions de sorte que le délai séparant deux impulsions successives soit

plus court que le temps typique de reconfiguration des processus de décohérence. Ainsi, il est possible de compenser les fluctuations et de retarder la décohérence.



(a) Séquence sans décalage de phase entre impulsions d'excitation et de rephasage.

(b) Séquence avec décalage de 90° entre les phases des impulsions d'excitation et de rephasage.

Fig. 4.14 Différences entre le découplage dynamique avec et sans décalage de phase de 90° . L'erreur commise sur l'impulsion π de rephasage est volontairement grande pour mieux illustrer son effet.

Ce type de régime a pu être atteint par exemple dans un cristal de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ où l'étude du temps de cohérence à un point ZEFOZ a montré que les fluctuations étaient suffisamment lentes pour permettre l'utilisation d'une séquence CPMG [222]. Plusieurs autres études ont été faites sur l'augmentation du temps de cohérence de spin d'ions de terres rares dans les cristaux par cette technique. Dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ un temps de cohérence hyperfin de 26 ms a été augmenté jusqu'à 474 ms avec une séquence CPMG [226]. Dans le même cristal, l'utilisation du découplage dynamique sur un point ZEFOZ permet d'atteindre des temps de cohérence de 6 h [13]. Dans le cristal de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$, l'augmentation du temps de cohérence d'un facteur 450 (soit $T_2 = 230 \pm 30$ ms) est permise par une orientation particulière du cristal qui minimise la sensibilité de transition de spin et permet de compenser sa largeur naturelle importante sans passer par l'utilisation de champ RF intense [237]. Par ailleurs, dans le cadre des systèmes hybrides, le découplage dynamique peut être utilisé pour l'étude sur des portes quantiques dans les centres NV [238].

Il existe d'autres séquences de découplage dynamique, comme la séquence $XY-n$ [239] avec n multiple de quatre, qui permet une meilleure compensation des erreurs d'aire sur les impulsions [240] par alternance d'impulsions π entre les directions X et Y et ainsi permet la conservation de n'importe quel état. Dans les centres NV, une telle séquence permet la mise en œuvre d'une expérience de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'échelle nanométrique, en mesurant la polarisation statique des atomes d'hydrogène [241]. D'autres

séquences, analogues à la séquence CPMG, reposent sur une optimisation plus poussée des impulsions π , comme dans la séquence KDD [242] dont l'efficacité ne dépend pas de la phase initiale du système [240]. Cette dernière a par exemple été étudiée avec la séquence CPMG dans $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Pr}^{3+}$ [20] et a permis d'établir la compatibilité du découplage dynamique avec une mémoire quantique haute fidélité. Des examens plus approfondis d'autres techniques de découplage dynamique peuvent être trouvés en références [243, 244]. Dans mon étude, seule la séquence CPMG sera mise en œuvre et étudiée par la suite.

4.3.2 Accroissement du temps de cohérence de spin

Méthodes

La séquence CPMG utilisée dans cette thèse est présentée en figure 4.15. L'excitation initiale permet de créer un état de superposition. Puis chacune des impulsions π va inverser la population en contrôlant la dynamique d'évolution du système. Le temps de cohérence mesuré par découplage dynamique est noté $T_{2\text{DD}}$ et est déterminé par l'enregistrement de l'amplitude écho selon le temps d'évolution total, qui équivaut à $n \times \tau_{\text{DD}}$. Cette séquence a été réalisée avec des impulsions optiques au lieu des impulsions radiofréquences usuellement rencontrées dans de telles expériences. Cette démonstration est, à notre connaissance, la première à être effectuée tout optiquement.

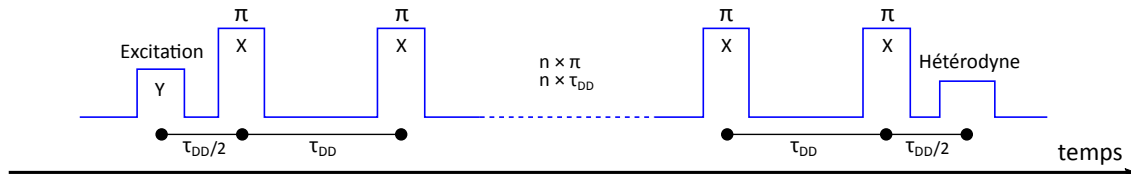


Fig. 4.15 Séquence CPMG. Toutes les impulsions sont à deux couleurs.

Dans notre cas, les expériences de découplage dynamique ont été conduites avec des impulsions optiques π de 20 μs , afin de pouvoir exciter une large bande de fréquences, de l'ordre de 50 kHz, qui correspond à la moitié de la largeur inhomogène de la transition de spin étudiée précédemment, et avoir ainsi un meilleur signal d'écho. Le délai τ_{DD} entre chaque impulsion est maintenu court par rapport au temps de cohérence du système.

Résultats

Dans la poudre, on s'attend à ce que les erreurs liées à l'aire des impulsions π soient plus importantes à cause de la diffusion de la lumière et de l'orientation aléatoire des particules dans le porte échantillon, qui a pour effet d'étaler les fréquences de Rabi. Cet effet est effectivement visible lorsque l'on compare la direction des excitations d'entrée de la séquence pour une même direction du train d'impulsions π .

Pour une excitation Y (direction y sur la sphère de Bloch), on se trouve dans une configuration CPMG où l'excitation et la séquence impulsions de la séquence DD sont transverses sur la sphère de Bloch : les erreurs sont alors en théorie minimisées. On constate sur la figure 4.16 que le temps de cohérence passe de 1,3 à 3,0 ms dans cette

configuration. Au contraire, si l'excitation est dans la même direction X que la séquence DD, on se trouve dans un cas analogue à la séquence CP, et on constate que le temps de cohérence est dégradé de 1,3 à 1,0 ms. Ainsi, ce deuxième cas montre bien que les erreurs accumulées sont bien plus importantes pour CP que CPMG dans le cas de la poudre, et confirme l'avantage d'utilisation de la séquence CPMG.

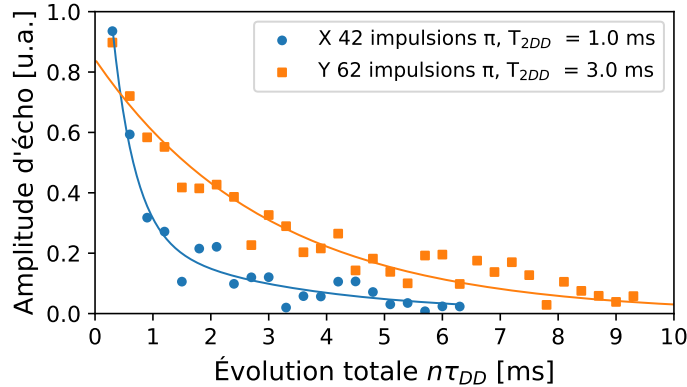


Fig. 4.16 Différence d'effets de la séquence CPMG selon la direction initiale d'excitation X ou Y.

La valeur précédente du temps de cohérence, obtenue pour le train d'impulsions π selon une excitation Y, a été obtenue pour un temps de séparation τ_{DD} de 150 μ s. L'accroissement du temps de cohérence peut alors être optimisé en jouant sur la séparation des impulsions π . On constate en effet figure 4.17 qu'en augmentant cette valeur, on augmente d'autant plus le temps de cohérence. Ainsi, on est capable d'obtenir un accroissement jusqu'à six fois la valeur initiale du temps de cohérence avec un délai de 300 μ s, qui donne une valeur $T_{2DD} = 8,1 \pm 0,6$ ms. Il existe cependant une valeur limite prédite par un modèle exposé ci-après à partir de laquelle l'accroissement se détériore.

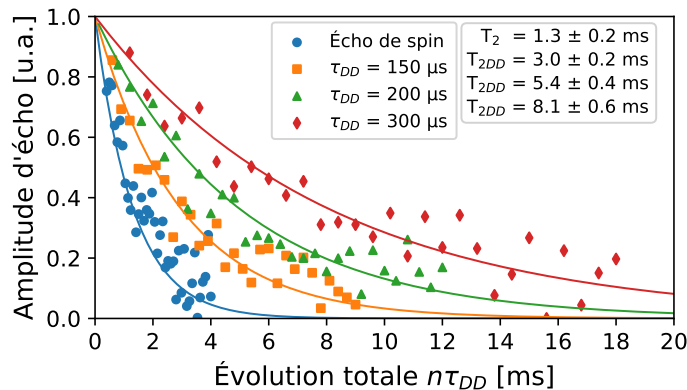


Fig. 4.17 Déclin d'écho de spin selon le temps de séparation des impulsions optique π dans la séquence de DD.

Modèle mathématique

Le modèle présenté est issu de la référence [237]. Il va permettre de discuter en particulier du temps de corrélation τ_c qui peut être déterminé grâce à la séquence de découplage dynamique et qui représente le temps typique de reconfiguration des fluctuations (cf. sous-section 4.3.1). La connaissance de τ_c permettra par la suite un retour sur la discussion de l'effet du champ magnétique sur le système.

En supposant que les fluctuations suivent un modèle Gaussien, la relation entre le temps de cohérence accru T_{2DD} et le délai entre les impulsions π est donné pour $n \times \tau_{DD} \gg \tau_c$ par :

$$\frac{1}{T_{2DD}} = \sigma_{\Delta}^2 \tau_c \left(1 - \frac{2\tau_c}{\tau_{DD}} \tanh \left(\frac{\tau_{DD}}{2\tau_c} \right) \right) \quad (4.3)$$

où σ_{Δ}^2 est l'écart-type des fluctuations. Pour des délais de découplage dynamique très inférieurs au temps de corrélation $\tau_{DD} \ll \tau_c$, un développement limité de \tanh à l'ordre 3 ramène le temps de cohérence à :

$$\frac{1}{T_{2DD}} = \frac{1}{12} \frac{\sigma_{\Delta}^2 \tau_{DD}^2}{\tau_c} \quad (4.4)$$

Ainsi, on peut ajuster les deux parties de ce modèle aux données. Un premier ajustement permet de déterminer que $\tau_c = 0,2$ ms. Cette approche ne tient cependant pas compte de l'accumulation des erreurs sur l'aire des impulsions π , qui peut augmenter le temps de corrélation par l'ajout artificiel de déphasages. Pour estimer l'influence des erreurs sur les paramètres, une contribution au déphasage est ajoutée selon le modèle simple suivant. On considère que les impulsions π sont en réalité des impulsions $\pi - \alpha$ avec α petit. La projection de la cohérence sur un axe de la sphère de Bloch montre qu'après chaque impulsion, la cohérence est réduite d'un facteur $\cos(\pi - \alpha)$. Après N impulsions DD, un développement limité permet d'écrire la cohérence $\rho(N)$ d'un état comme :

$$|\rho(N)| = \left| \rho(0) \left(1 - \frac{\alpha^2}{2} \right)^N \right| \quad (4.5)$$

Or on sait que la cohérence décroît exponentiellement selon un taux W . Ainsi, par identification et en écrivant N comme t/τ_{DD} , on obtient un taux de déclin exponentiel

$$W = -\frac{1}{\tau_{DD}} \ln \left(1 - \frac{\alpha^2}{2} \right) \quad (4.6)$$

Ce taux augmente cependant plus rapidement que le taux $1/\tau_{DD}$ dans la région où $\tau_{DD} < 300$ μ s. Pour être plus fidèle à l'expérience, il est modélisé par l'expression phénoménologique :

$$W = a \times \left(\frac{\tau_0}{\tau_{DD}} \right)^b \quad (4.7)$$

Avec ces considérations et quelques points supplémentaires de temps de cohérence en fonction du temps de découplage dynamique, on arrive à l'ajustement présenté figure 4.18, qui donne pour temps de corrélation $\tau_c = 0,210$ ms. Cette valeur légèrement différente permet d'affirmer que l'erreur commise sur les impulsions π est relativement faible, et valide le modèle initialement choisi.

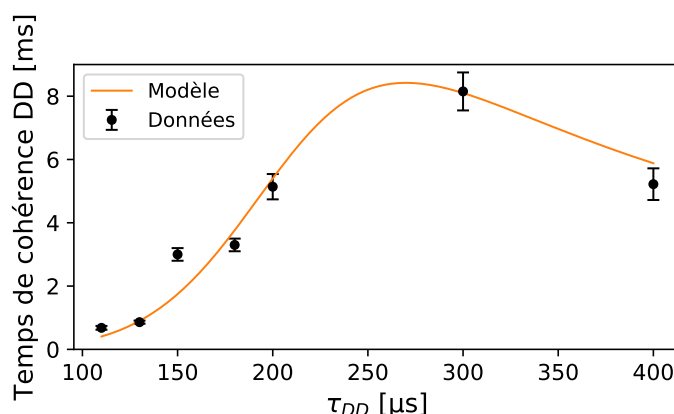


Fig. 4.18 Représentation du temps de cohérence accru par séquence *DD* en fonction de la séparation des impulsions optiques. Le modèle utilisé est détaillé plus bas.

Au delà du modèle, l'évolution observée peut aussi se comprendre de la manière suivante : à temps d'évolution total fixe, des délais courts impliquent un grand nombre d'impulsions, ce qui augmente l'accumulation des erreurs d'aire et diminue l'efficacité de la séquence. À l'inverse, pour des délais très longs, la séquence comporte moins d'impulsions et est donc moins efficace pour moyenniser le déphasage. Ainsi, cette étude de la séquence CPMG dans le cadre de l'accroissement du temps de cohérence de spin a permis de mettre en évidence le temps typique d'évolution des fluctuations. D'autres séquences de découplage dynamique comme le protocole XY4 ont été testées sans augmentation significative du temps de cohérence, qui reste limité par les fluctuations magnétiques.

Compte tenu des interactions magnétiques mises en jeu dans le système et déjà présentées dans la sous-section 4.2.4), le temps de corrélation va permettre de discuter plus précisément des processus magnétiques impliqués dans la décohérence.

4.3.3 Retour sur l'influence du champ magnétique

Connaissant le temps de corrélation des fluctuations, on peut alors revenir sur l'application du champ magnétique et tenter d'en savoir plus sur la source principale de déphasage du système. Pour un délai de découplage dynamique et un nombre d'impulsions fixé, l'application d'un champ magnétique faible de 0,7 mT lors de la séquence de découplage dynamique fait diminuer le temps de cohérence mesuré, passant de 8,1 à 5,4 ms. Les résultats sont présentés sur la figure 4.19.

Cette observation expérimentale peut être discutée en regard de la valeur du temps de corrélation ajustée précédemment. Puisque le temps de cohérence diminue avec application du champ magnétique, la source de déphasage fluctue plus rapidement que le temps de corrélation, et diminue l'efficacité de la séquence de découplage. Le taux correspondant au temps de corrélation s'élève à 5 kHz, ce qui fait que la source principale de déphasage est plus rapide que cette valeur. Dans le cristal massif [232] et dans la céramique [227], une part du déphasage magnétique provient des perturbations magnétiques produites par l'yttrium. Comme il possède un spin nucléaire non nul, il constitue une source de décohérence principalement via des processus de flip-flop entre atomes d'yttrium, où le renversement rapide d'un spin modifie localement le champ magnétique ressenti par les

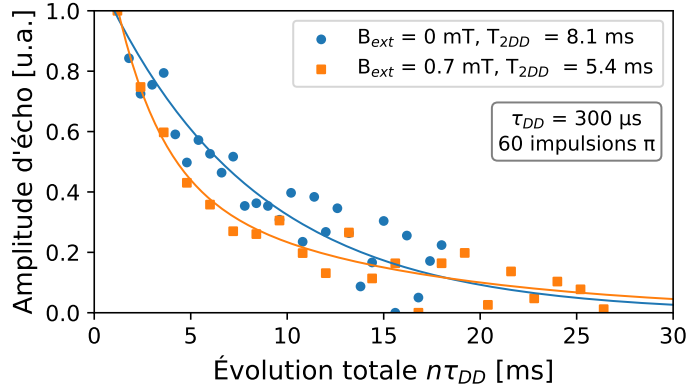


Fig. 4.19 Différence d'effets de la séquence de découplage dynamique selon l'application ou non d'un champ magnétique faible.

ions et provoque ainsi des décalages de phase dans la cohérence nucléaire. Cependant, cette source a typiquement un taux d'évolution de 10 à 300 Hz [245], très inférieur à ce qui est observé dans notre étude.

Ainsi, il est plus probable que les défauts magnétiques porteurs de spins électroniques soient majoritairement à l'origine du déphasage des spins dans les nanoparticules. Des défauts tels que des électrons piégés dans des lacunes d'oxygène ont déjà été identifiés dans la céramique transparente de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ comme étant également à l'origine d'une partie du déphasage optique [77]. Des observations similaires concernant l'effet des lacunes d'oxygène sur la cohérence optique ont été réalisées lors de l'étude du traitement plasma sur les particules de 100 nm de diamètre moyen et sa caractérisation par spectroscopie optique (cf. chapitre 2 et chapitre 3).

Pour expliquer la baisse drastique de la largeur homogène, on peut considérer dans un premier temps que les ions europium baignent dans un bain de spin avec un taux de retournement R . Ce taux varierait comme $R \propto \alpha_D B^5$ [178] avec α_D la constante de couplage aux phonons dans le cadre d'un processus direct d'interaction phonon – flip-flop. Néanmoins, même si cette baisse est significative, les champs mis en jeu de quelques mT ne sont pas assez importants pour reproduire de façon crédible une évolution du taux en B^5 . En effet, un ajustement de ce modèle à la variation de la largeur homogène en fonction du champ magnétique appliqué conduit à une constante $\alpha_D = 70$ kHz/mT⁵, supérieure de plusieurs ordres de grandeur à ce qui a pu être trouvé pour des spins électroniques, de l'ordre de l'Hz/T⁵ jusqu'au kHz/T⁵ [178, 35]. À la place, nous considérerons ici une interaction magnétique dipôle-dipôle entre les ions Eu^{3+} et les spins de l'environnement. Ces interactions sont modélisées par des spins électroniques $S = 1/2$ avec un facteur gyromagnétique $g_{défauts}$ de 2. Une étude a montré que ces champs magnétiques faibles peuvent réduire l'interaction dipôle-dipôle à des termes séculaires qui diminuent le décalage en fréquence des spins nucléaire I de Eu à cause des retournement de spin dans le bain de spins environnant [246].

Pour une paire défaut-europium, on considère le Hamiltonien total des interactions suivant :

$$\mathcal{H}_{tot} = \underbrace{-\mu_n g_{Eu} \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}}_{\mathcal{H}_{Z, Eu}} + \underbrace{-\mu_B g_{défauts} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}}_{\mathcal{H}_{Z, défauts}} + \mathcal{H}_{dd} \quad (4.8)$$

où $\mathcal{H}_{Z, \text{Eu}}$ et $\mathcal{H}_{Z, \text{défauts}}$ sont les interactions Zeeman nucléaires de l'euporium et des défauts de spin électronique, avec $I = 3/2$ et $g_{\text{Eu}} = 0,14$. L'interaction dipôle–dipôle est par ailleurs exprimée comme :

$$\mathcal{H}_{dd} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_{\text{Eu}} \gamma_{\text{défauts}} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (4.9)$$

Ce terme rend compte de l'interaction du spin nucléaire I de l'euporium et du spin électronique S du défaut considéré. L'angle θ correspond à l'angle entre les spins. Les valeurs propres de cet Hamiltonien ont été déterminées numériquement pour des champs magnétiques croissants en prenant en compte pour un spin I , une sommation sur tous les angles θ_k du spin-électron S_k et une moyenne sur toutes les distances possibles r . L'évolution obtenue a un effet direct sur l'écart type des fluctuations σ_{Δ} qu'on peut relier au temps de cohérence selon l'équation 4.3 et 4.4 pour le découplage dynamique. Le modèle qui en découle permet ainsi de modéliser le temps de cohérence en fonction du champ magnétique, et est présenté conjointement avec les résultats expérimentaux sur la figure 4.20. La baisse rapide de largeur homogène s'explique par un découplage efficace des spins électroniques avec les ions euporiens lorsqu'on applique un champ magnétique faible et le terme \mathcal{H}_{dd} devient négligeable par rapport aux autres interactions. Le déphasage initialement du même ordre de grandeur que l'effet Zeeman de l'euporium ou des défauts est alors diminué et le temps de cohérence augmente.

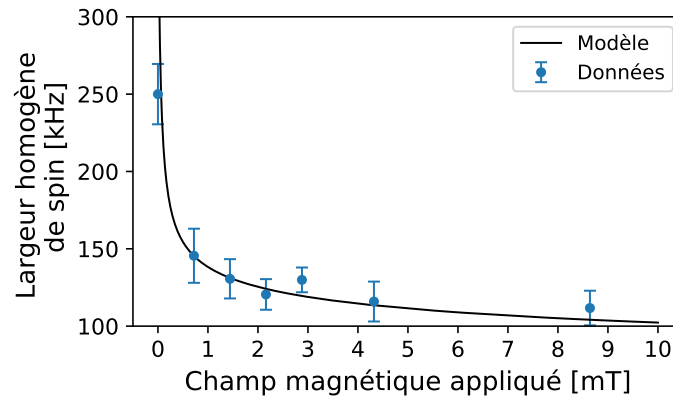


Fig. 4.20 Représentation de l'évolution du temps de cohérence selon l'intensité du champ magnétique appliqué au système.

Le bon accord entre l'ajustement et les données expérimentales permet de valider l'hypothèse selon laquelle la source principale de déphasage de la cohérence de spin dans les nanoparticules est une interaction magnétique dipôle–dipôle entre les ions euporium et les défauts magnétiques environnants. L'application d'un champ magnétique faible permet alors de réduire ces interactions, et conduit à une réduction significative de la largeur homogène de spin. Les calculs quantitatifs ont été effectués dans le cadre d'un ion Eu^{3+} unique pour déterminer le taux de défauts. Compte tenu des paramètres de l'expérience, la mise à l'échelle du calcul précédent permet d'estimer la concentration en défauts magnétiques à 25 ppm.

4.3.4 Corrélation de phase des impulsions

Un dernier aspect évoqué dans la présentation de la séquence CPMG est la cohérence des impulsions π au long de la séquence. Afin que cette séquence puisse être utilisée dans d'autres systèmes comme par exemple une mémoire quantique [20], il est nécessaire de s'assurer que les impulsions successives ne vont pas brouiller l'information quantique contenue initialement dans l'impulsion d'excitation. À cause du grand nombre d'impulsions de la séquence, un décalage de phase peut rapidement se propager si ces impulsions ne sont pas hautement cohérentes entre elle, limitant l'efficacité de la séquence de découplage dynamique et pouvant conduire à la perte de l'information quantique. Dans notre expérience, la détection d'un signal assure *a posteriori* la fidélité des impulsions, puisqu'elle est une condition nécessaire à l'émission de l'écho. Néanmoins, il est toujours utile de connaître la robustesse de l'expérience et d'évaluer le bruit de phase du procédé.

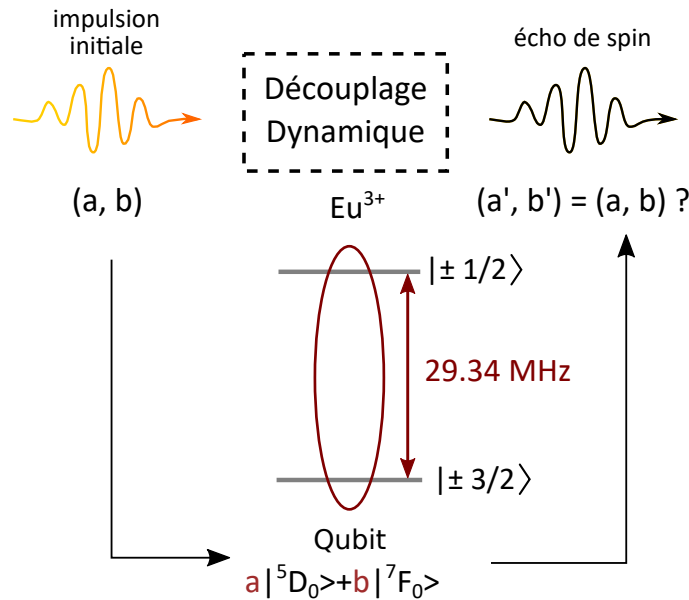


Fig. 4.21 Peut-on s'assurer que l'impulsion sortante est bien fidèle à l'impulsion entrante ?

La cohérence de phase de la séquence CPMG est alors quantifiée en comparant la différence de phase de l'excitation initiale et de l'écho final pour une séquence sans découplage dynamique et avec découplage dynamique. La mesure est réalisée en fixant une relation de phase entre les impulsions optiques à deux couleurs simultanées de la séquence. Elles sont aussi superposées spatialement grâce à un couplage dans une fibre optique. Ces éléments permettent alors d'assurer une phase stable entre les deux impulsions, qui garantit la cohérence de l'excitation initiale jusqu'à la détection de la cohérence de spin. La phase du signal optique détecté est ensuite calculée par transformée de Fourier en utilisant la formule :

$$\theta_{\text{echo}} = \arctan \frac{\text{Im}(\text{TF})}{\text{Re}(\text{TF})} + n\pi \quad (4.10)$$

où $\text{Im}(\text{TF})$ est la partie imaginaire de la transformée de Fourier et $\text{Re}(\text{TF})$ sa partie réelle. L'erreur $\Delta\theta_{\text{echo}}$ associée à la mesure est calculée par propagation d'incertitudes associées

aux parties réelle et imaginaire du signal, ΔRe et ΔIm . Pour la séquence sans découplage dynamique, le temps de séparation des impulsions est fixé à $300 \mu\text{s}$. Les phases d'entrée sont fixées en parcourant le cercle trigonométrique par pas de 45° . Les résultats sont présentés figure 4.22.

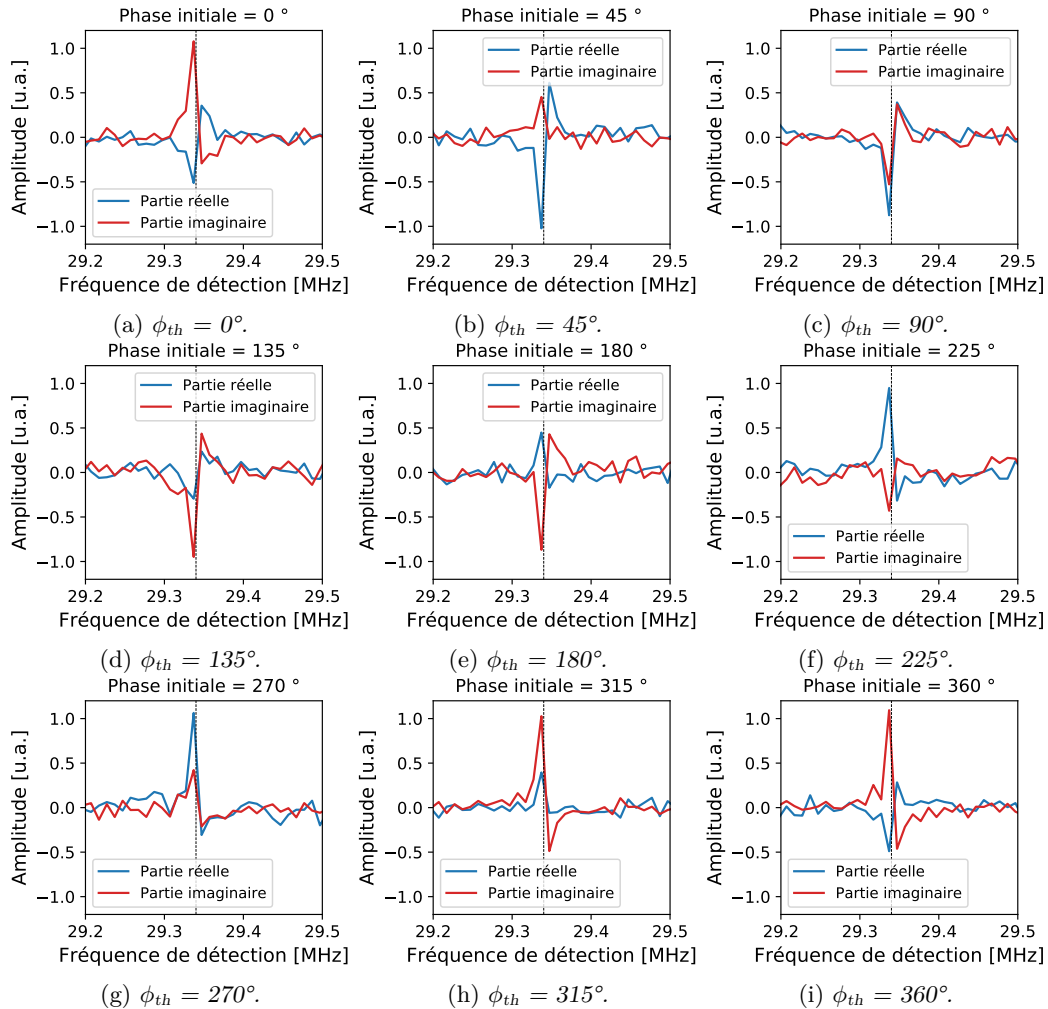


Fig. 4.22 Ensemble des parties réelle et imaginaire de la transformée de Fourier de l'écho de spin sans séquence de découplage dynamique.

À partir de chacun de ces graphes, on peut calculer la valeur de la phase de sortie et estimer les erreurs relatives à partir du rapport signal sur bruit des figures. Une fois cette opération réalisée, on peut tracer l'évolution de la partie réelle et imaginaire en fonction de la phase de l'excitation. D'une autre façon, on peut tracer la corrélation linéaire entre la phase de l'écho et la phase de l'excitation. Ces graphes sont présentés figure 4.23.

Ces figures permettent de rendre compte de la bonne corrélation attendue lors d'un écho de photon classique. En effet, on s'attend à ce que la phase soit conservée étant donné l'unique impulsion π de rephasage présente dans la séquence. Cette vérification permet aussi de tester la robustesse de la mesure en examinant dans un cas trivial le rapport signal sur bruit de l'expérience. Ici, le coefficient de corrélation très proche de 1 garantit

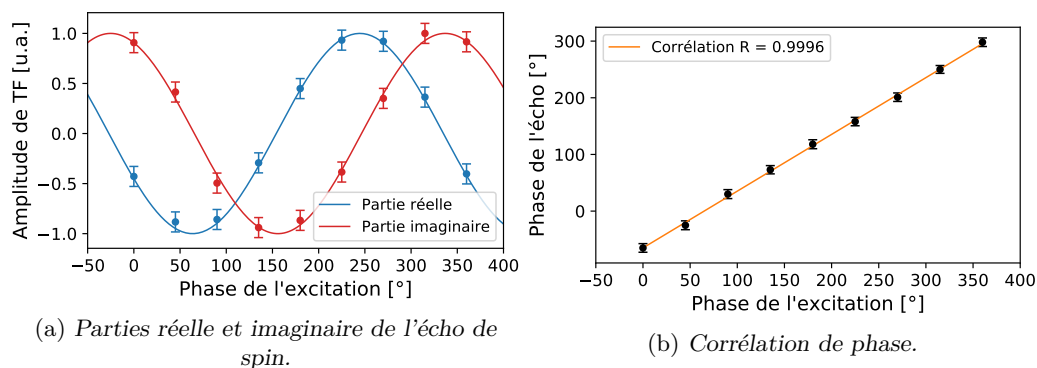


Fig. 4.23 Mesure de la corrélation de phase entre l'excitation initiale et l'écho de spin sans découplage dynamique.

la robustesse de la méthode.

Pour la séquence avec découplage dynamique, le temps qui sépare les impulsions est fixé à $150 \mu\text{s}$ et le nombre total d'impulsions est porté à 10. Les phases d'excitation sont parcourues sur le cercle trigonométrique de la même façon que pour la séquence sans découplage dynamique. L'ensemble des résultats est présenté figure 4.24.

Cette fois-ci, le rapport signal sur bruit est plus bas. Cela est principalement dû à un signal d'écho plus faible obtenu après 10 impulsions π , qui correspond alors à une évolution totale de la séquence de 1,5 ms. Dans le cas sans découplage dynamique, l'évolution totale est seulement de $600 \mu\text{s}$.

Malgré le bruit plus important, les résultats présentés figure 4.25 attestent de la fidélité des impulsions et permet donc de confirmer le caractère cohérent de la séquence, que ce soit dans le rephasage des fluctuations ou dans la détection. Cette séquence peut être alors être utilisée en complément d'un protocole de mémoire quantique optique bénéficiant d'une cohérence de spin, puisque l'information initiale (la phase) est conservée d'un bout à l'autre de la séquence et permet d'augmenter le temps de cohérence du système, et donc de stockage de la mémoire. Une expérience similaire à ce qui a été présenté dans cette section est détaillée dans le chapitre 5, lors de l'étude de la fidélité d'une mémoire optique cohérente mise en place sur des nanoparticules.

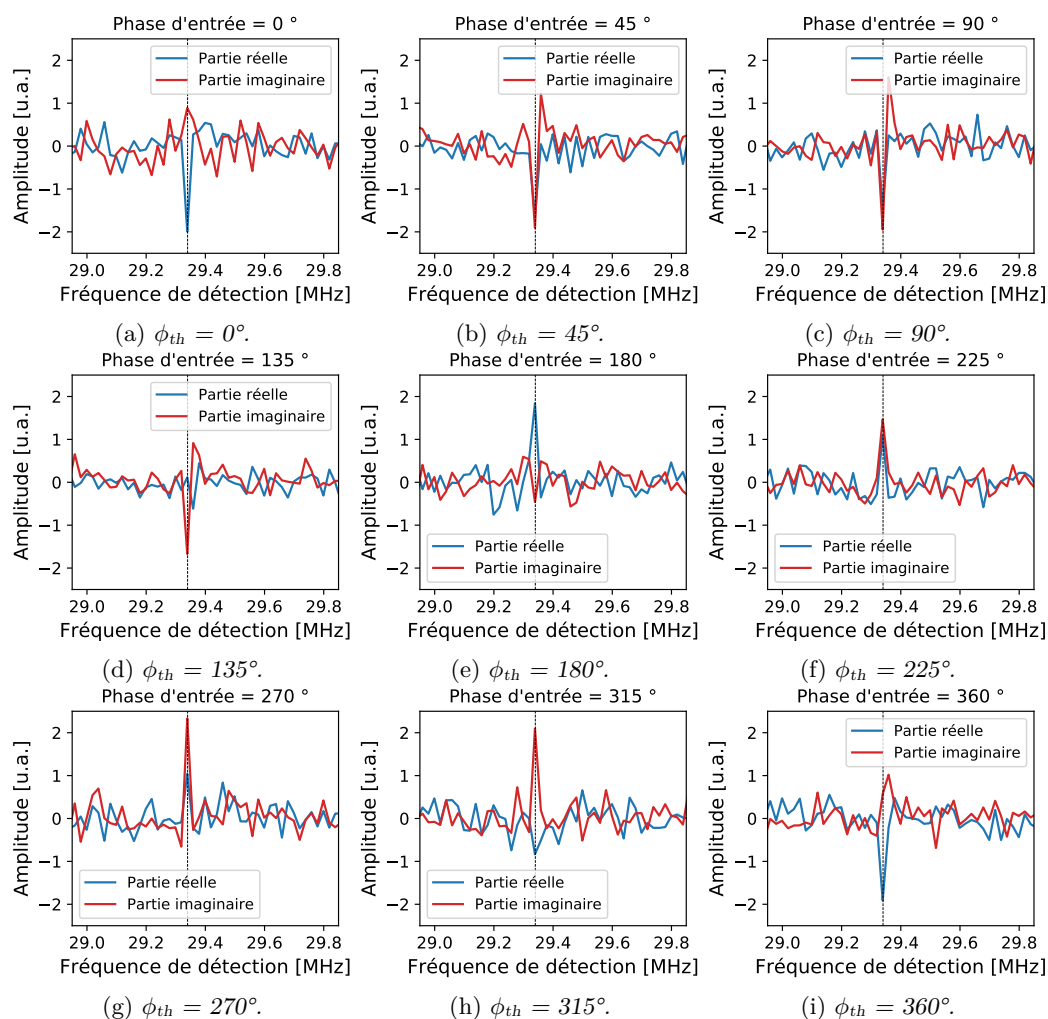


Fig. 4.24 Ensemble des résultats de phase pour un écho de photon avec 10 impulsions de découplage dynamique.

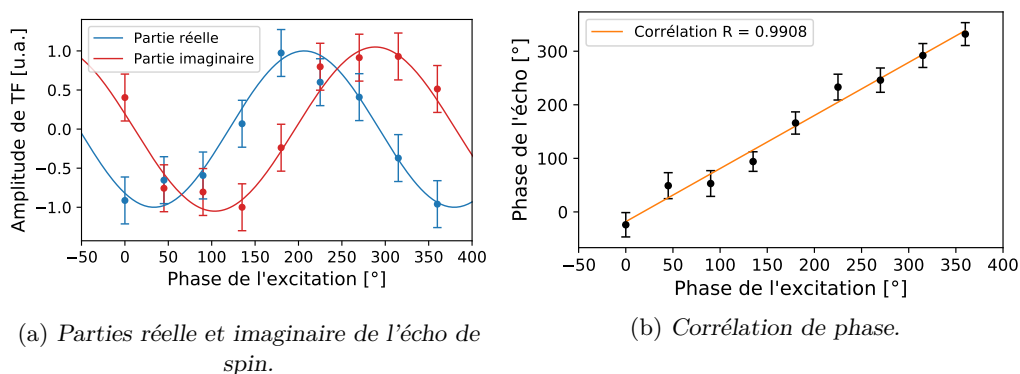


Fig. 4.25 Mesure de la corrélation de phase entre l'excitation initiale et l'écho de spin avec 10 impulsions de découplage dynamique.

4.4 Conclusion et points-clés du chapitre

Un système à base de spin nucléaire représente un compromis intéressant en traitement de l'information quantique : même si la mise en place de sources d'excitation et de manipulations radio-fréquence représente un défi technologique, des moyens optiques comme une excitation Raman à deux couleurs permettent de dépasser les limitations et de profiter d'un temps de cohérence de spin généralement plus long que dans le domaine optique. Ce temps plus long s'explique principalement par une sensibilité plus faible des ions aux défauts cristallins et aussi aux moyens disponibles pour contrôler ces défauts. La présence de défauts magnétiques peut souvent être contrôlée par application d'un champ magnétique faible ou intense, et réduit la largeur homogène du système. Dans notre cas, l'application d'un tel champ en parallèle de la séquence de découplage dynamique a permis d'élucider en partie l'origine des deux processus dominant de déphasage dans le matériau. Tout comme pour les petites nanoparticules dans le domaine optique étudiées au chapitre 2, mieux connaître les origines des effets permet en amont, lors de la synthèse, d'y remédier et participe ainsi au procédé d'optimisation du matériau.

Les temps de cohérence hyperfin montrent ici aussi à quel point les informations dans le domaine nucléaire peuvent compléter ou orienter la recherche et l'étude des processus de décohérence dans le domaine optique. La comparaison cristal massif – nanomatériaux dans chacun des domaines montre bien que les sources de déphasage semblent décorrélatées, et que ce qui influence la cohérence de spin nucléaire peut ou non influencer la cohérence optique. Dans $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, suite à l'étude des défauts, il est envisageable d'augmenter encore plus le temps de cohérence de spin d'une part en travaillant sur la synthèse du matériau pour réduire la quantité des défauts magnétiques présents et d'autre part en les polarisant à basse température. Par exemple, vers 20 mK et en augmentant le champ magnétique à 100 mT, les fluctuations dues aux spins électroniques des défauts cristallins gèlent et seule la perturbation des spins nucléaires de l'yttrium reste. Ainsi, le temps de cohérence augmenterait et dans un même temps, il serait possible de l'augmenter encore plus en utilisant des techniques similaires à ce qui a été proposé par Zhong et coll. [13]. Par ailleurs, à l'échelle du photon unique, ce temps de cohérence de spin pourrait être davantage augmenté, puisqu'on s'affranchit des limitations liées aux erreurs sur l'aire des impulsions π lors de la séquence de découplage dynamique. Sans diffusion, ces erreurs seraient amoindries et augmenterait l'efficacité de la séquence. L'utilisation de transitions d'horloge permet d'une autre manière de stabiliser encore plus les impulsions de rephasage, et de maximiser l'efficacité de la séquence de DD.

Les résultats du chapitre, publiés en partie dans la revue *Nature Communications*, font part de perspectives encourageantes et intéressantes quant au développement d'interfaces lumière–spin utilisées pour le traitement de l'information quantique, les architectures hybrides opto-mécaniques ou le couplage à des micro-cavités optiques (cf. sous-section 1.1.1). Ces résultats permettent de mieux comprendre les phénomènes de décohérence mis en jeu dans les nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de 400 nm de diamètre moyen, et d'espérer des résultats similaires sur les particules de petites tailles étudiées dans le chapitre 3. Même si les exigences de qualité requises sur les propriétés quantiques des matériaux pour les applications technologiques sont élevées, les résultats et perspectives exposés dans ce chapitre suggèrent que les nanoparticules d'oxyde d'yttrium dopées à l'euporium sont un système versatile, performant et adapté aux nanotechnologies quantiques.

Points-clés

- Les transitions de spin électronique ou nucléaire sont moins sensibles à l'environnement et présentent des taux de décohérence plus faible.
- La largeur inhomogène de la transition hyperfine à 29,34 MHz de l'euporium ^{151}Eu dans $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ est évaluée à 107 ± 8 kHz, en accord avec d'autres mesures rapportées dans la littérature et s'élargit de 44 kHz/mT lors de l'application d'un champ magnétique.
- Un écho de spin a pu être mesuré dans des particules de 400 nm et de 150 nm de diamètre moyen et le temps de cohérence est évalué pour les deux échantillons à 1,3 ms, un record pour une cohérence de spin nucléaire dans un système nanométrique.
- L'utilisation d'une séquence de découplage dynamique CPMG permet d'étendre le temps de cohérence hyperfin à 8.1 ms.
- La transition hyperfine à 29,34 MHz dans $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ est dominée par les interactions magnétiques. L'application d'un champ magnétique diminue les interactions dipôle-dipôle entre europiums et défauts possédant un spin électronique.
- La séquence CPMG est fidèle et ne modifie pas significativement la phase de l'écho de spin détecté. Elle peut ainsi être utilisée dans d'autres protocoles de mémoire plus complexes sans compromettre l'information quantique.

CHAPITRE 5

Protocole de mémoire à modulation Stark d'écho de photons appliqué aux nanoparticules

Sommaire

5.1	Préliminaires	160
5.1.1	L'effet Stark dans les terres rares	160
5.1.2	Mémoires quantiques pour la lumière	163
5.1.3	Théorie de la séquence de mémoire utilisée	169
5.2	Coefficient Stark et effets du champ électrique	173
5.2.1	Céramique	173
5.2.2	Nanoparticules	178
5.2.3	Conclusion	183
5.3	Démonstration d'une mémoire optique cohérente	184
5.3.1	Mise en place de l'expérience	184
5.3.2	Preuve de concept	185
5.3.3	Multiplexage en fréquence	189
5.3.4	Fidélité de l'état quantique	194
5.4	Conclusion du chapitre	201

Les mémoires quantiques constituent une application des matériaux dopés terres rares aux technologies de l'information quantique. Elles sont au cœur des réseaux quantiques en tant que répéteurs quantiques et doivent permettre un stockage suffisamment long de l'information pour que celle-ci soit transmise ou traitée localement. Après avoir étudié les propriétés des nanomatériaux dans le domaine optique et nucléaire, un protocole de mémoire peut être mis en place sur ces matériaux, afin de démontrer un stockage cohérent de la lumière à l'échelle nanométrique.

5.1 Préliminaires

5.1.1 L'effet Stark dans les terres rares

Comme présentée dans l'introduction générale (équation 1), la structure des niveaux d'énergie dans les terres rares est régie par le Hamiltonien d'interaction suivant [12] :

$$\mathcal{H} = \underbrace{[H_0 + H_C + H_{SO} + H_{CC}]}_{\mathcal{H}_1 = \text{termes de l'ion libre + champ cristallin}} + \underbrace{[H_{HF} + H_Z + H_Q + H_z]}_{\mathcal{H}_2 = \text{interactions hyperfines et magnétiques}}$$

Les premiers termes groupés sous \mathcal{H}_1 sont les interactions dominantes de l'ion (respectivement ion libre, interactions coulombiennes, couplage spin-orbite et champ cristallin), qui déterminent la structure énergétique principale. Dans \mathcal{H}_2 , les termes groupés représentent les interactions de spin et les interactions magnétiques (interactions respectivement hyperfines, Zeeman électroniques, quadripolaires et Zeeman nucléaires). Ces interactions sont plus faibles que celles groupées sous \mathcal{H}_1 .

À cet Hamiltonien on peut ajouter un terme supplémentaire de perturbations prenant en compte l'interaction entre les fonctions électroniques $4f$ de la terre rare avec un champ électrique extérieur, qu'on appelle l'effet Stark. Cet effet a été découvert par Johannes STARK en 1913 [247]. Il consiste en un éclatement ou déplacement de raies spectrales suite à l'application d'un champ électrique qui induit un déplacement des fréquences de transition. Cet effet met en avant le moment dipolaire électrique permanent μ d'un état quantique et est analogue à l'effet Zeeman pour les champs magnétiques. L'effet Stark introduit ainsi un déplacement de fréquence optique donné sous l'effet d'un champ électrique externe \mathbf{E}_0 . Il permet de mesurer la variation $\delta\mu$ de moment dipolaire électrique permanent entre état fondamental et état excité, et la polarisabilité $\delta\alpha$ [248] :

$$\delta(h\nu) = -L\delta\mu \cdot \mathbf{E}_0 - \frac{1}{2}L^2\mathbf{E}_0 \cdot \delta\alpha\mathbf{E}_0 \quad (5.1)$$

Dans cette équation, la variable L est généralement un tenseur qui traduit une dépendance de l'effet Stark vis-à-vis de la direction du champ extérieur \mathbf{E}_0 mais est souvent considéré isotrope et peut s'exprimer comme fonction de la constante diélectrique *via* la correction de Lorentz $L = (\epsilon + 2)/3$. Le terme linéaire donne une mesure du moment dipolaire créé par séparation des niveaux électroniques tandis que le terme quadratique donne une mesure du moment induit ou de la polarisabilité. D'une manière générale, les moments dipolaires ont des orientations différentes selon que l'on considère l'état fondamental ou l'état excité, et cette orientation peut varier d'un site à un autre. Le coefficient mesuré est alors la projection du moment dipolaire le long de l'axe du champ électrique appliqué.

Influence de la symétrie

L'application d'un champ électrique \mathbf{E}_s va modifier les énergies de l'état fondamental et de l'état excité, produisant ainsi un décalage $\Delta\omega$ dans la fréquence de résonance de la transition. En négligeant les termes quadratiques, on peut l'écrire :

$$\Delta\omega = \left(\frac{\mu_f - \mu_e}{\hbar} \right) \cdot \mathbf{E}_s = \frac{(\delta\mu \cdot \mathbf{E}_s)}{\hbar} \quad (5.2)$$

où $\delta\mu$ est la différence de moment dipolaire entre l'état excité et l'état fondamental. On constate bien que la direction du moment dipolaire des ions peut changer le signe du déphasage introduit par effet Stark. En effet, dans un milieu non centrosymétrique, l'ensemble des moments dipolaires des ions verront la même direction du champ électrique, conduisant à un déplacement Stark de l'ensemble des ions. En revanche, dans un milieu possédant un centre d'inversion, la direction du champ électrique est retournée pour la moitié des ions, et conduit alors à un déplacement Stark inverse.

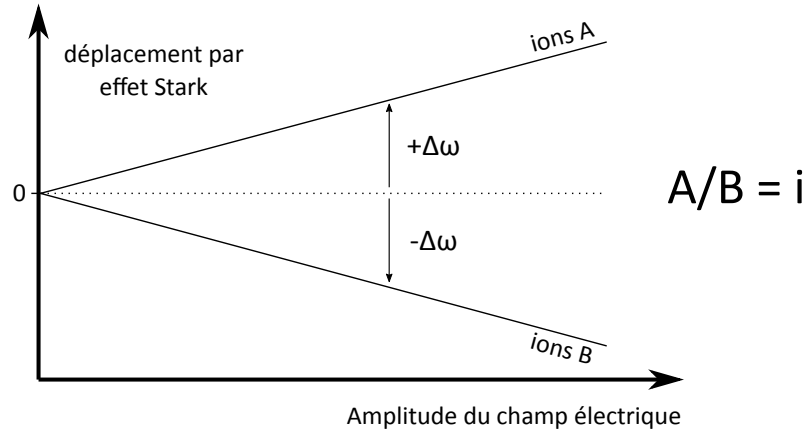


Fig. 5.1 Schéma de l'effet Stark lorsque le groupe de symétrie de l'ensemble des ions possède un centre d'inversion.

En particulier, la maille de Y_2O_3 est cubique et possède un centre d'inversion. On peut alors observer l'effet de séparation des populations d'ions par effet Stark dans ce matériau.

Modulation Stark d'écho de photons

Dans une expérience d'écho de spin, l'intensité de l'écho peut être modulée par l'application d'un champ électrique [249]. De la même manière, un écho de photons peut être modulé par effet Stark. Cette modulation permet de déterminer le coefficient Stark k dans les matériaux, qui quantifie le déplacement en fréquence $\Delta\omega$ d'un état en fonction du champ électrique appliqué E_s :

$$\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu = 2\pi E_s k \Delta t. \tag{5.3}$$

Lors d'un écho de photons, l'application d'un champ électrique dans un milieu centrosymétrique va séparer les ions en deux groupes qui vont alors déphaser de part et d'autre de la sphère de Bloch. Proportionnellement à la durée et à l'intensité du champ électrique, ils retournent en phase après l'impulsion π avec un angle α (figure 5.2b) par rapport à la situation où le champ électrique est absent. Cet angle permet alors de décrire la modulation d'intensité de l'écho par :

$$I = I_0 \cos^2 \alpha = I_0 \cos^2(2\pi E_s k \Delta t) \tag{5.4}$$

où I_0 est l'intensité de l'écho en l'absence de modulation par le champ électrique. Ainsi, mesurer la modulation de l'écho permet de remonter facilement au coefficient Stark tant

que le temps de cohérence du système est assez long. Ce dernier point définit ainsi la limite de résolution de l'expérience : une meilleure résolution de la mesure de l'effet Stark est obtenue en allongeant le temps d'application du champ électrique, qui requiert alors un temps de cohérence suffisamment long pour pouvoir détecter l'écho.

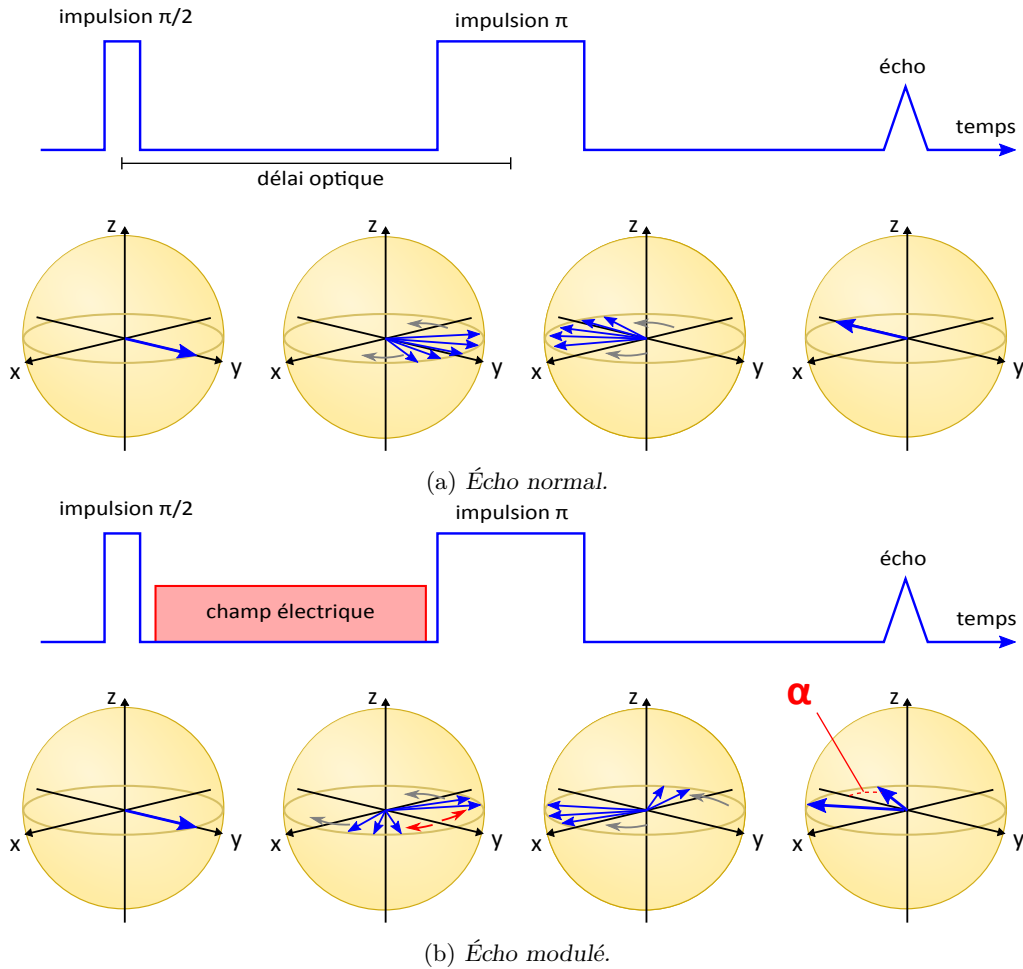


Fig. 5.2 Modulation de l'écho par effet Stark.

Cette technique de modulation par effet Stark a été utilisée pour déterminer plusieurs coefficients Stark dans des matériaux dopés terres rares. Par exemple, dans le cristal YAlO_3 , le coefficient Stark a été mesuré pour l'erbium selon deux axes cristallins a et b , où $k_b = 17,7 \pm 0,3 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$ et $k_a = 14,8 \pm 1,0 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$ [250]; pour l'euporium, où le coefficient Stark de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ est évalué à $k = 21,2 \pm 1,9 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$ [248, 251]; et pour le praséodyme où le coefficient Stark de la transition ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ est évalué à $k = 58 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$ [252]. D'autres coefficients Stark ont été mesurés dans des transitions nucléaires avec écho de spin pour l'euporium dans YSO et sont trois à quatre ordres de grandeur plus faibles que dans le domaine optique [232]. Pour les terres rares, les coefficients Stark dans les cristaux sont de l'ordre de 10 à 100 $\text{kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$. Un tableau récapitulatif peut être trouvé dans la référence [248].

5.1.2 Mémoires quantiques pour la lumière

Cette partie dresse un rapide état de l'art concernant les mémoires quantiques utilisant des systèmes à base de cristaux dopés terres rares.

Généralités

Les mémoires quantiques sont des composants essentiels dans la réalisation des technologies de traitement de l'information quantique. Elles permettent de stocker et de récupérer à la demande des états quantiques et autorisent l'utilisation des qubits de traitement rapide à courte durée de vie ou des états de photons qui sont d'excellents porteurs d'information [10], mais difficile à stocker. Elles sont aussi au cœur des répéteurs quantiques, ces nœuds du réseau qui permettent de transporter l'information sur des longues distances en limitant les pertes de fidélité [253]. Toutefois, pour être fonctionnels, de tels répéteurs nécessitent une capacité de stockage multimodale, qu'on appelle aussi multiplexage en fréquence, ainsi que des temps de mémoire importants qui dépendent de l'architecture considérée, afin de pouvoir réaliser une tâche particulière. Le temps requis pour effectuer un nombre moyen de $10^4 - 10^5$ opérations [203] donne une limite basse du temps de cohérence généralement requis.

Alors que des temps de cohérence de 6 h peuvent être obtenus avec plusieurs techniques de manipulation d'états quantiques [13], il reste à implémenter des protocoles qui permettront de récupérer fidèlement un état après manipulation. Une figure de mérite des mémoires quantiques optiques est le produit bande-passante \times temps de stockage, qui permet de rendre compte du nombre de modes optiques pouvant être stockés pendant un temps donné [254].

La conservation de l'information quantique dans une interface lumière – matière oblige à reconsidérer l'interaction à l'échelle du photon unique. Mais celle-ci est très faible en intensité et peut facilement être brouillée par un bruit de fond trop important. En effet, des photons sans relation avec les photons d'entrée peuvent être émis au moment de récupérer l'état quantique d'intérêt. Une des sources fondamentales de ce bruit est l'émission spontanée, qui doit être réduite le plus possible. Une mémoire à grande fidélité doit aussi avoir une grande probabilité d'émettre le photon correspondant à l'état d'entrée ; des limites fondamentales comme la profondeur optique des matériaux peuvent entraver l'efficacité d'une telle mémoire. En effet, s'il faut que la profondeur optique soit suffisamment importante pour absorber complètement l'état initial, elle impliquera en retour l'absorption de l'état lors de sa réémission et sa propagation dans le milieu.

Pour stocker de l'information, il est possible de transférer un état quantique d'un ensemble d'atomes dans une transition entre un état fondamental $|f\rangle$ et un état $|s\rangle$ issus d'interactions hyperfines en utilisant un état excité $|e\rangle$ selon un système Λ . Ce genre de système est à la base du protocole de mémoire quantique AFC (*Atomic Frequency Comb*) décrit plus bas. Initialement, un état quantique est encodé dans la transition $|f\rangle \leftrightarrow |e\rangle$ à l'aide du champ d'excitation optique de fréquence ω_1 . Puis un champ de contrôle optique à fréquence ω_2 va permettre de réaliser une inversion de population entre les états $|e\rangle$ et $|s\rangle$ (état de stockage, qui est un niveau de spin électronique ou nucléaire) pour transférer la cohérence dans la transition $|f\rangle \leftrightarrow |s\rangle$ qui possède un temps de cohérence plus long.

Pour récupérer l'information, le processus inverse est appliqué : excitation à la fréquence ω_2 puis ω_1 .

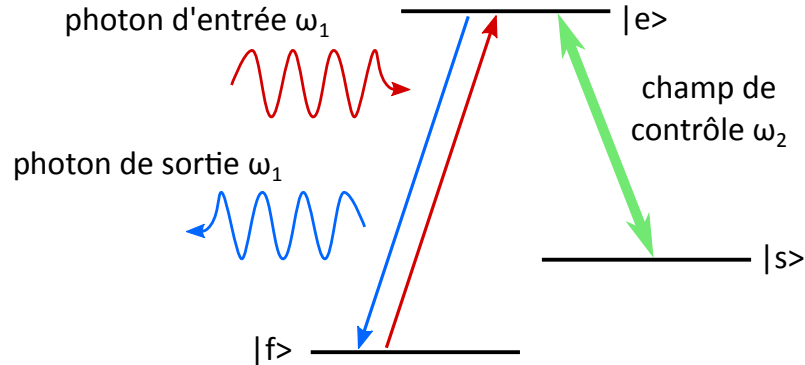


Fig. 5.3 Système Λ où un photon à la fréquence ω_1 peut être transféré dans un état de longue durée de vie par un champ de contrôle à ω_2 .

Interfacer un état quantique issu de la lumière avec un ensemble à l'état solide est un défi qui a donné le jour à plusieurs protocoles de mémoire quantique qui sont détaillés par la suite. Les ensembles d'atomes à l'état solide sont ici en majorité des ions de terres rares dans des matrices cristallines. La partie suivante propose un rapide tour d'horizon de la plupart des protocoles développés et étudiés sur ces systèmes durant les quinze dernières années.

Protocole à transparence induite électromagnétiquement et lumière lente

La transparence induite électromagnétiquement (*Electromagnetically induced transparency*, EIT) est un phénomène d'optique non-linéaire qui se produit dans des milieux qui sont optiquement denses et dont les atomes ont une structure d'énergie de type Λ (cf. figure 5.3). Le champ optique de contrôle, intense, et le champ excitateur, faible, permettent de coupler les états fondamentaux de stockage et de créer une cohérence entre les deux états hyperfins sans excitation de la cohérence optique. En présence du champ de contrôle, le matériau devient transparent à la fréquence $\omega_{\text{contrôle}}$. Ainsi, avec une largeur inhomogène donnée de la transition $|f\rangle \leftrightarrow |e\rangle$, on se retrouve avec un profil d'absorption qui comporte une fenêtre de transparence étroite et qui provoque une variation forte de l'indice de réfraction du milieu à cette fréquence. La vitesse de groupe de la lumière qui s'y propage est alors ralentie par l'augmentation de l'indice de la réfraction et la lumière est compressée spatialement dans le cristal. Si le champ de contrôle est suffisamment intense, cette lumière est stockée entièrement pendant un temps donné.

Ce ralentissement peut être à la base d'une mémoire quantique optique ; un champ de contrôle crée la fenêtre de transparence en même temps qu'un champ contenant l'information s'y propage. En éteignant adiabatiquement le champ de contrôle, on provoque le stockage cohérent de l'impulsion contenant l'information dans le matériau entre les niveaux fondamentaux et de stockage. Allumer le champ de contrôle permet d'inverser le processus et de faire quitter l'impulsion du matériau [255]. Le temps de mémoire d'un tel schéma implique le temps de cohérence de la transition entre les deux niveaux bas, qui peut être une transition hyperfine d'une terre rare dans un cristal [256].

Comme il n'y a pas d'excitation de cohérence optique, le schéma EIT n'est pas limité par l'émission spontanée. Son efficacité est déterminée par l'épaisseur et la profondeur de la fenêtre de transparence qui, pour être la plus fine possible, nécessite des échantillons très absorbants. C'est pour cette raison que ce schéma est adapté aux vapeurs atomiques [257], plus absorbantes, mais qui sont limitées par un temps de cohérence plus court. Ce schéma de mémoire peut être mis en place dans les solides, qui ont l'avantage d'avoir des temps de stockage plus longs, mais des densités optiques plus faibles liées principalement aux transitions $4f$ des ions de terres rares comme dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ [17] ou $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Pr}^{3+}$ [258].

Échos de photons

L'écho de photons à deux impulsions permet d'encoder une information dans un ensemble puis de la récupérer. Il est toujours utilisé comme une technique simple qui permet d'accéder aux propriétés spectroscopiques d'un système et notamment d'accéder au temps de cohérence [259]. Toutefois, même si elle promet une efficacité importante [260, 261], cette technique ne constitue pas un protocole de mémoire viable, dans le sens où l'émission de lumière après la deuxième impulsion optique se fait depuis un milieu où la population est inversée. Ainsi, la probabilité de désexcitation radiative par émission spontanée est accrue et la fidélité d'un état quantique est fondamentalement limitée par la fluorescence. À l'échelle du photon unique, le rapport signal sur bruit est trop faible pour que l'information quantique soit préservée et ne permet pas d'opérations quantiques fidèles [262].

Le même type de limitation est rencontré dans le protocole d'écho de photons à trois impulsions (cf. sous-section 3.3.1). La deuxième impulsion transfère l'état quantique dans un état excité, qui bénéficie d'une durée de vie longue (temps de vie T_1) mais est sujet à l'émission spontanée d'un grand nombre de photons avec des modes spectraux, temporels, spatiaux et de polarisation aléatoires, comprenant parfois ceux de l'état quantique d'intérêt. Le résultat est le brouillage de l'information quantique à cause d'un rapport signal sur bruit proche de 1 et rend impossible le filtrage de la fluorescence, notamment à l'échelle de quelques photons [263].

Protocoles à contrôle d'élargissement de raie

Les échos de photons ont toutefois inspiré d'autres protocoles de mémoire. Plutôt que de retourner l'évolution des phases à l'aide d'une impulsion π , le protocole CRIB (*Controlled Reversible Inhomogeneous Broadening*) [18] permet le rephasage à l'aide de l'application d'un champ extérieur, qui va créer une inhomogénéité contrôlée. Pour cela, il faut disposer d'un ensemble d'atomes avec une largeur inhomogène naturelle donnée. Un pic d'absorption fin doit être créé par pompage optique puis élargi par exemple par l'application d'un champ extérieur électrique ou magnétique. Lorsque le champ élargissant est appliqué selon la direction de propagation, un gradient spatial est créé et le protocole est appelé GEM (*Gradient echo memory*) [264]. Après absorption d'une impulsion lumineuse, l'évolution peut être renversée en inversant les désaccords en fréquence (la largeur inhomogène) de tous les atomes. Cette inversion permet alors à la lumière de se contre propager dans le matériau et conduit à une émission de lumière. Pour un retournement temporel idéal, le matériau doit avoir une profondeur optique suffisamment grande pour

absorber l'impulsion initiale dans sa totalité [265]. Ces protocoles permettent en principe de retrouver complètement l'état initial, puisqu'ils n'ajoutent pas de champ optique comme des impulsions π , pouvant générer du bruit supplémentaire de fluorescence.

L'efficacité du protocole est déterminée par la finesse de la raie d'absorption, qui détermine aussi le temps de stockage. Cependant, cette finesse limite la bande passante de la mémoire. Le pic initial doit être le plus étroit possible pour garantir un temps de stockage long mais doit pouvoir être suffisamment élargi pour correspondre à la largeur de l'impulsion lumineuse d'entrée. Les premières mises en œuvre de ces protocoles ont été réalisées sur des cristaux de YSO dopés à l'euprimum [264], au praséodyme [266, 267] ou à l'erbium [268].

Atomic Frequency Comb

Dans le protocole *Atomic Frequency Comb* (peigne en fréquence atomique, abrégé AFC par la suite), la transition $|f\rangle \rightarrow |e\rangle$ est travaillée spectralement de telle sorte que la fonction de densité atomique consiste en une série de pics étroits répartis sur une large plage de fréquence. Ce type de structure spectrale, ressemblant à un peigne, donne son nom au protocole. Pour sa réalisation, on peut disposer d'un état hyperfin auxiliaire qui, par pompage optique, va permettre de dépeupler une partie de l'état g et créer un peigne. Dans ce type de configuration, la largeur spectrale maximale est limitée par les écarts d'énergie entre les niveaux auxiliaires. Il est nécessaire de graver un peigne dont les raies sont espacées d'une différence de fréquence plus faible que la largeur spectrale du photon absorbé, afin que celui-ci soit diffracté par le peigne. Après absorption, un photon unique est donc conservé comme excitation unique répartie sur toutes les dents du peigne. Ce type d'excitation correspond à une excitation cohérente de tous les modes du peigne par un seul photon. Il y a alors un temps pendant lequel l'état déphase. Pour un peigne suffisamment fin pour que les pics soient considérés comme discrets, il y a un rephasage et une émission collective et cohérente après un temps $2\pi/\Delta$ où Δ est la séparation entre deux modes successifs du peigne. Avec des conditions d'accord de phase précises, ce protocole peut atteindre expérimentalement jusqu'à 100% d'efficacité [269]. Les paramètres du peigne fixent un temps minimum de mémoire du protocole AFC. Il devient un protocole de mémoire quantique lorsque des impulsions de contrôle, qui permettent un transfert de cohérence vers un état hyperfin selon un système Λ , sont utilisées. Le temps de mémoire ne dépend plus seulement des paramètres du peigne, mais aussi de la cohérence de la transition hyperfine.

Le protocole AFC a l'avantage d'être une technique à faible bruit qui n'utilise pas d'impulsions π . Ainsi, contrairement aux séquences d'écho de photons, le risque de brouillage par émission spontanée est limité. Son efficacité est directement fonction de la largeur et de la profondeur des dents du peigne, puisque des dents infiniment fines permettent théoriquement de rephaser la cohérence dans sa totalité. Toutefois, cette même efficacité est limitée par la faible absorption du peigne quand celui-ci est trop fin spectralement. Placer le peigne dans une cavité peut permettre de surmonter ces difficultés [270]. L'un des principaux avantages est aussi de proposer un stockage multimode important [271]. Les utilisations du protocole AFC pour la téléportation quantique avec un cristal de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ [22], pour le stockage à l'échelle de quelques photons dans $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$

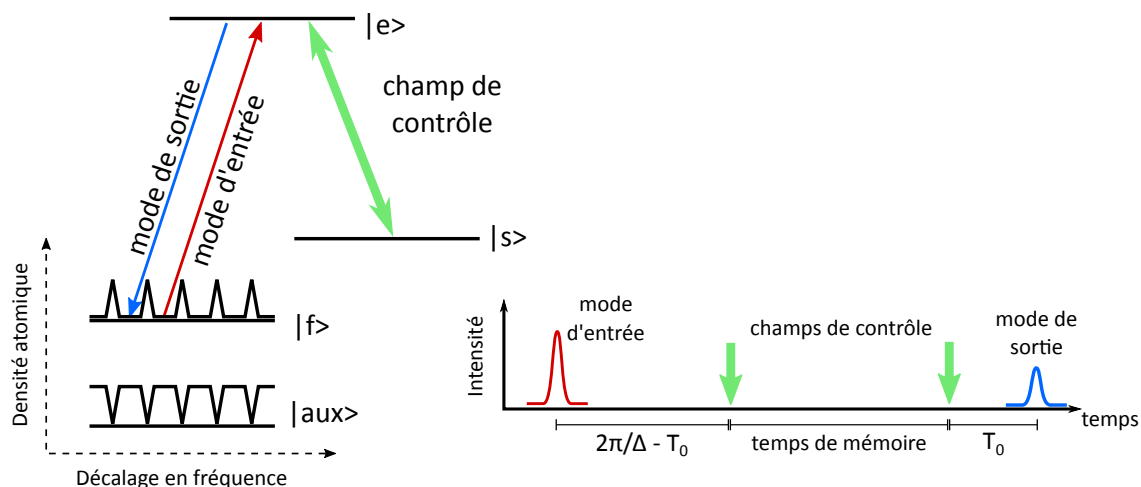


Fig. 5.4 Schéma du principe du protocole AFC. Le schéma a été reproduit d'après [269].

[272] ou encore pour la démonstration d'interférences à deux photons avec un guide d'onde de $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ [273] en font un protocole populaire répandu dans la communauté scientifique.

Ces techniques nécessitent le creusement de trous spectraux, une étape de préparation souvent difficile à implémenter efficacement et qui peut limiter le choix du matériau. Par exemple, le protocole CRIB a été démontré à l'échelle du photon unique pour des longueurs d'ondes télécoms en utilisant l'erbium [268] mais l'absence de creusement efficace de trous limite l'efficacité de la mémoire. D'autres protocoles permettant de se passer d'une telle étape de préparation existent.

Protocoles à double rephasage

Il est possible de construire un protocole de mémoire quantique à partir d'une séquence de trois impulsions. Contrairement à l'écho de photons à trois impulsions, ces séquences emploient deux impulsions π de rephasage qui permettent de retrouver l'état initial et une émission de lumière depuis un milieu non-inversé et dans l'état fondamental. Ainsi, le bruit produit par émission spontanée est éliminé. Cependant, ce genre de protocole nécessite l'annulation de l'écho primaire, émergeant suite au segment impulsion $\pi/2$ – impulsion π qui empêcherait de récupérer totalement l'information quantique à la génération de l'écho secondaire.

Dans le protocole ROSE (*Revival Of Silenced Echo*) [274], cette annulation se fait en empêchant l'accord spatial de phase entre l'impulsion initiale contenant l'information quantique, et la première impulsion de rephasage. Ce désaccord permet de manipuler la cohérence quantique sans la perturber pour empêcher l'émission de l'écho primaire tout en conservant l'information quantique. Ainsi, l'écho secondaire généré contient l'information quantique, et n'est pas brouillé par la fluorescence. Ce protocole a notamment été démontré dans un cristal de $\text{Er}:\text{YSO}$ [275] avec une efficacité de 20 % et un temps de stockage de 80 μs [274] et dans un cristal de $\text{Tm}:\text{YAG}$ avec une efficacité de 21 % et un

temps de stockage de $36 \mu\text{s}$ [276] mais aussi dans un ensemble atomique dans une cavité en anneau qui permet le désaccord de phase par couplage à la cavité dans deux directions différentes, profitant ainsi d'une meilleure efficacité [277].

Un autre protocole, nommé HYPER [278] (*HYbrid Photon-Echo Rephasing*) utilise à la fois un contrôle optique du rephasage à l'aide d'impulsions π et un élargissement réversible de la largeur inhomogène de l'état excité (comme dans le protocole CRIB). Dans ce protocole, l'écho intermédiaire n'est pas annulé, mais suffisamment réduit pour permettre l'émergence de l'écho secondaire contenant l'information quantique, tant que l'élargissement est compensé après l'écho primaire.

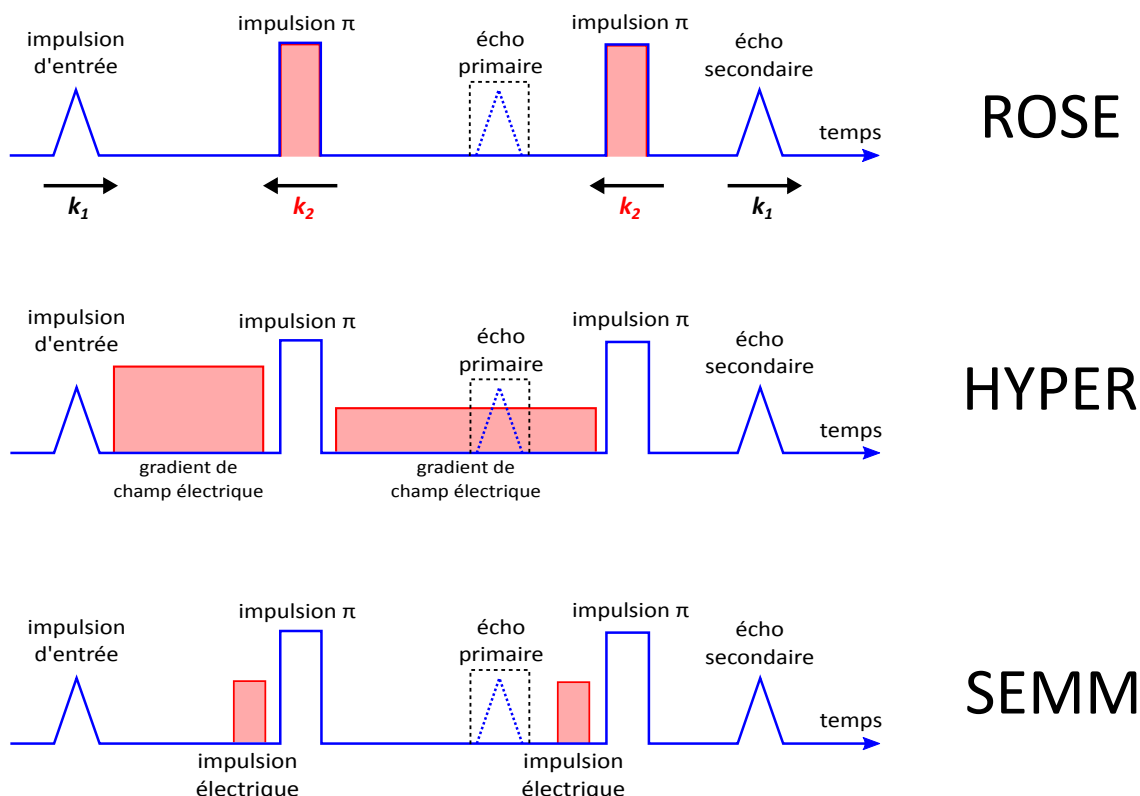


Fig. 5.5 Mise en perspective des trois protocoles à double rephasage. Chaque protocole met en œuvre des moyens pour annuler l'écho primaire et ainsi récupérer l'information quantique dans l'écho secondaire. Le protocole SEMM est décrit par la suite.

Dans ces protocoles, le temps de mémoire est directement lié au temps de cohérence T_2 de l'ensemble et aucune étape de préparation n'est nécessaire. Pour ROSE et SEMM (cf. 5.1.3), la largeur inhomogène de l'ensemble peut être utilisée directement et la densité optique disponible peut ainsi être utilisée dans sa totalité. Pour HYPER (comme CRIB), la densité optique varie au cours du protocole à cause du gradient de champ électrique. De ce fait, on utilise rarement la totalité de la largeur inhomogène, puisqu'il est nécessaire d'élargir une raie fine initialement.

De tels protocoles permettent facilement d'obtenir des efficacités importantes comme par exemple dans le cas d'un protocole ROSE appliqué à l'erbium [275], mais la réduction

du bruit à un niveau suffisamment bas pour autoriser la manipulation de photons uniques nécessite des impulsions π très fidèles, et qui peuvent être difficiles à mettre en place dans certains matériaux très absorbants.

Ainsi, la revue rapide de différents protocoles de mémoire quantique montre que les terres rares sont un système de choix pour obtenir des mémoires à grande bande passante et temps de cohérence longs. Dans mon étude, j'utilise un protocole de mémoire quantique très similaire au protocole HYPER, nommé SEMM pour *Stark Echo Modulation Memory*. Ce protocole partage la philosophie du protocole précédent puisque la séquence est identique et les moyens mis en œuvre pour annuler l'écho intermédiaire font appel à un champ électrique. La viabilité de ce protocole a été montrée sur une transition de spin dans un matériau $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [279] et la partie suivante décrit en détail le protocole SEMM qui sera démontré sur des nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ en partie 5.3.

5.1.3 Théorie de la séquence de mémoire utilisée

Considérons un ensemble de centres optiques dans un cristal avec une raie optique élargie de façon inhomogène et un déplacement Stark linéaire. L'ensemble doit disposer d'un centre d'inversion qui peut être soit intrinsèque au matériau, soit produit par sa séparation en deux sous-ensembles dont l'un présente des effets contraire à l'autre par rapport au champ électrique [249]. À cause du centre d'inversion, la moitié des centres optiques va subir un décalage de fréquence positif par effet Stark quand l'autre subira un décalage négatif. À partir de cette observation, comme il a déjà été montré sur la figure 5.2b, il est possible de déterminer une séquence optique où l'application d'un champ électrique permet d'annuler l'émission collective de lumière, en choisissant la bonne valeur de α , par compensations respectives des polarisations des deux sous-ensembles.

Pour ceci, la durée complète de la séquence doit naturellement être bien inférieure au temps de vie de population T_1 des centres optiques et au temps de cohérence T_2 pour conserver l'information quantique et garantir une mémoire haute fidélité. La figure 5.6 suivante représente la séquence théorique telle qu'elle sera utilisée dans le reste de ce chapitre et telle que présentée dans [279]. Initialement, tous les centres sont dans le même état.

Au temps t_1 , une impulsion optique est absorbée par l'ensemble des centres optiques actifs. L'état quantique de chaque centre créé par l'excitation commence à déphaser par rapport aux autres, étant donné la largeur inhomogène en absorption de la raie. Au temps $t_2 > t_1$, une impulsion de champ électrique d'amplitude E_s et de longueur T_s est appliquée. En raison de l'effet Stark et du centre d'inversion de la matrice, le paquet d'ondes initial en cours de déphasage va être séparé en deux sous-paquets, l'un décalé de $+\Delta\nu = 2\pi E_s k T_s$ et l'autre de $-\Delta\nu$. Les paramètres de l'impulsion de champ électrique doivent vérifier l'égalité :

$$2\pi E_s k T_s = \frac{\pi}{2} \quad (5.5)$$

afin qu'au temps t_3 , lorsqu'une impulsion de rephasage optique π inverse les populations, les états rephasent au temps $t_4 = 2t_3 - t_1$, mais sans émission collective de lumière puisque les deux sous-groupes d'états sont séparés d'une différence de phase de π . Visuellement sur la sphère de Bloch, les polarisations des deux sous-paquets d'ondes se compensent à

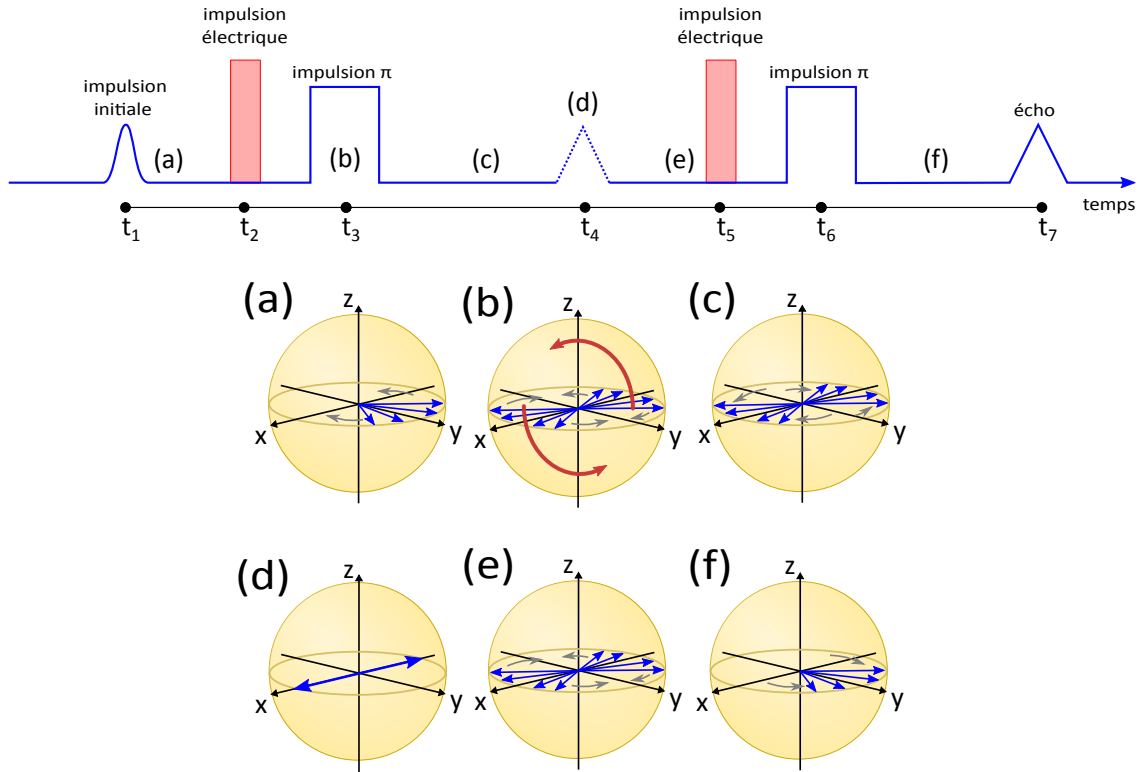


Fig. 5.6 Schéma explicatif de la séquence SEM. **(haut)** Champs optiques ou micro-ondes théoriques et impulsions Stark. Les différents temps t_i sont précisés dans le texte. **(bas)** Sphères de Bloch représentant l'évolution du paquet d'ondes au cours de la séquence. Pour plus de clarté, l'aire de l'impulsion d'entrée est fixée à $\pi/2$. Figure reproduite d'après [279].

l'instant du rephasage, ce qui empêche toute émission de lumière. Mathématiquement, la polarisation sommée sur tous les centres s'écrit comme :

$$P(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\delta t} \cos(2\pi\Delta\nu T_s) d\omega \quad (5.6)$$

et on remarque que pour la condition citée plus haut, cette polarisation est nulle, peu importe le temps d'évolution δt . Tout comme pour le protocole ROSE, l'émission collective au premier rephasage est annulée tout en préservant la cohérence des centres optiques. Pour récupérer l'information, une autre impulsion électrique de même nature que la première est appliquée au temps t_5 , qui a pour effet de compenser le déphasage induit par la première impulsion électrique et de fusionner les deux sous-paquets d'ondes précédemment séparés. Une deuxième impulsion optique π est appliquée au temps t_6 et permet un nouveau rephasage des ions. Cette fois-ci, sans décalage en fréquence supplémentaire, l'ensemble des ions rephase et donne lieu à une émission collective de lumière. La polarisation après le temps t_6 est alors proportionnelle à :

$$P(t) \propto \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(2\pi\Delta\nu T_s - \omega\delta t' - 2\pi\Delta\nu T_s)} d\omega + \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(-2\pi\Delta\nu T_s - \omega\delta t' + 2\pi\Delta\nu T_s)} d\omega \right]$$

qui *in fine* donne $P(t_1) = P(t_7)$. Cette émission collective est identique au paquet d'ondes

d'entrée du fait des deux impulsions optiques π . Elles permettent une émission depuis un milieu non-inversé, contrairement au schéma simple de l'écho de photons à deux impulsions [262], et limitent le bruit de fluorescence. Ce genre de considération, comme présenté plus haut, est nécessaire pour pouvoir parler d'une mémoire quantique. De la même manière, les impulsions optiques π appliquées doivent être les plus fidèles possible, pour obtenir le moins de centres possible dans l'état excité à la fin de la séquence.

Distribution de coefficients Stark

La séquence présentée précédemment pose la question de la valeur du coefficient Stark pour chacun des centres actifs : est-elle la même ? Est-elle différente ? Dans le cas d'un matériau avec N centres actifs et une largeur inhomogène, il faut alors considérer une distribution des coefficients Stark. En effet, selon l'environnement du centre, le coefficient Stark peut, *a priori*, varier légèrement d'un centre à l'autre. Par ailleurs, même si les coefficients Stark sont les mêmes pour tous les centres, le champ électrique appliqué peut présenter des inhomogénéités en tout point selon la qualité du matériau, créant localement des variations de champ et donc des variations de décalage en fréquence. On peut prendre en compte ces variations locales en introduisant alors une distribution de coefficients Stark effectifs, qui tiendront compte des inhomogénéités de champ et des variations locales de l'environnement cristallographique. En ne supposant aucune corrélation entre la largeur inhomogène et la distribution des coefficients Stark, la polarisation de l'ensemble des centres lorsqu'une impulsion Stark est appliquée s'écrit :

$$P = P_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(2\pi k E_s T_s) g(k) dk \quad (5.7)$$

où $g(k)$ est la distribution normalisée des coefficients Stark, c'est-à-dire qu'elle vérifie $\int g(k) dk = 1$. On suppose que P_0 est positive. En notant $s = E_s T_s$, on remarque que la polarisation est reliée à la transformée de Fourier de la distribution g , qu'on notera \tilde{g} .

$$\tilde{g}(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{-i2\pi ks} dk \quad (5.8)$$

Ainsi,

$$P(s) = \text{Re}[\tilde{g}(s)] \quad (5.9)$$

Une polarisation nulle qui conduit à une absence d'émission collective de lumière est conditionnée par

$$\text{Re}[\tilde{g}(s)] = 0.$$

Dans le cas d'une distribution de coefficients symétrique centrée en k_0 , on peut réécrire cette égalité en translatant la transformée de Fourier :

$$\text{Re}[\tilde{g}(s)] = \cos(2\pi s k_0) \tilde{g}_1(s) = 0 \quad (5.10)$$

Cette équation s'annule pour $k_0 s = k_0 E_s T_s = 1/4$ soit un déplacement de phase de $\pi/2$ comme présenté plus haut. Cette valeur est indépendante de la distribution de coefficients Stark et requiert simplement une distribution symétrique. La bande passante de la mémoire est ainsi seulement limitée par la fidélité des impulsions π appliquées et non pas

par l'amplitude de l'effet Stark induit, comme dans les protocoles à base d'élargissement de raie [18]. Cette propriété a été utilisée pour mettre en place le protocole à l'aide d'impulsions radio-fréquences dans un matériau de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$: la bande passante de 40 kHz de la mémoire est seulement limitée par la longueur de 24 μs des impulsions, mais recouvre la totalité de la largeur inhomogène de 32 kHz de la transition étudiée [279].

Effet Stark en milieu désordonné

Dans le site d'insertion de symétrie C_2 de Y_2O_3 les moments dipolaires électriques sont orientés suivant l'axe de rotation, qui correspond aux axes cristallins $\langle 100 \rangle$. En repartant de l'équation 5.2, si on note k le coefficient Stark (qui représente la norme de la différence de moment dipolaire électrique entre l'état fondamental et l'état excité, $\delta\boldsymbol{\mu} = \mathbf{k}$), la séparation des niveaux d'énergies sous application d'un champ électrique d'amplitude E_s s'écrit :

$$\Delta(h\nu) = kE_s \cos(\theta) \quad (5.11)$$

où θ est l'angle entre les vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{k} . Dans un milieu désordonné comme les nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ou la céramique, la direction de \mathbf{k} est distribuée aléatoirement. La probabilité de trouver un angle entre θ et $\theta + \delta\theta$ est proportionnelle à $\sin(\theta)\delta\theta$. La polarisation créée au moment de l'écho de photons dans un ensemble de cristallites est alors :

$$P \propto \int_0^{\pi/2} \cos(2\pi\Delta T_s) \sin(\theta) d\theta \quad (5.12)$$

$$\propto \int_0^{\pi/2} \cos(2\pi k \cos(\theta) T_s E_s) \sin(\theta) d\theta \quad (5.13)$$

$$\propto \int_0^{+\infty} \cos(2\pi s E_s) H(s/s_0) ds \quad (5.14)$$

$$(5.15)$$

avec $s = k \cos(\theta) T_s$, $s_0 = k T_s$ et H est la fonction de Heaviside. En utilisant les tables de transformée de Fourier, on obtient :

$$P \propto \text{sinc}(2kT_s E_s), \quad (5.16)$$

où $\text{sinc}(x) = \sin(\pi x)/\pi x$. La première annulation de la fonction se fait à une valeur de E_s , telle que $k = 1/(2T_s E_s)$. Cette expression sera utilisée pour déterminer le coefficient Stark dans le chapitre.

Ainsi, le protocole de mémoire quantique à modulation Stark d'écho de photons permet d'utiliser les propriétés de décalage en fréquence de l'effet Stark pour contrôler le déphasage des ions de terres rares durant la séquence impulsionnelle et permettre de récupérer à la demande un état optique cohérent. De plus, il a été démontré que dans le cadre d'une transition de spin dans un cristal massif de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [279], le protocole est fidèle, c'est-à-dire qu'il est théoriquement possible de descendre à l'échelle du photon unique, et d'obtenir le même photon en sortie qu'en entrée.

Ce protocole requiert dans un premier temps de connaître les propriétés des matériaux utilisés comme support sous application d'un champ électrique. Il s'agira alors dans la

partie suivante d'étudier l'effet Stark dans une céramique et un ensemble de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, afin d'en déterminer le coefficient Stark qui permettra à la fin de ce chapitre de mettre en place et d'étudier le protocole de mémoire SEMM sur l'ensemble des nanoparticules.

5.2 Détermination du coefficient Stark et effets du champ électrique

Tout au long de cette partie, les propriétés des matériaux sont étudiées sous application d'un champ électrique, et en particulier le coefficient Stark, qui est non seulement utile pour la mise en place de la mémoire optique, mais qui renseigne aussi sur la réaction des ions dans les matériaux aux fluctuations de champ électrique. Ces informations peuvent renseigner sur la qualité des matériaux et expliquer les raisons qui font que l'on observe un temps de cohérence généralement plus faible dans les nanomatériaux que dans les matériaux massifs. Un échantillon céramique qui sert de référence en tant que milieu désordonné est étudié pour ensuite pouvoir comparer avec les nanoparticules qui seront utilisées dans la mémoire.

5.2.1 Céramique

Méthodes

Pour déterminer les propriétés optiques sous l'application d'un champ électrique, une céramique transparente de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopée à 0,5 % et d'épaisseur 250 μm est placée entre deux électrodes de verre couvertes sur les faces internes par de l'oxyde d'étain dopé au fluor, aussi appelé FTO (*Fluorine-doped Tin Oxide*). Les électrodes de verre sont coupées de manière à ce que leur largeur soit plus faible que la largeur de l'échantillon céramique, et que leur longueur soit plus grande. Elles sont positionnées de part et d'autre de la céramique comme représenté sur la figure 5.7. Ainsi, il n'y a aucun vis-à-vis des électrodes sans céramique. Cette précaution est prise afin d'éviter tout risque de décharge du condensateur ainsi formé à travers l'air ou l'hélium liquide dans les expériences à basse température. Ces électrodes sont collées à la céramique en utilisant un vernis transparent. Les contacts électriques sont réalisés en collant un fil de cuivre sur la partie conductrice de l'électrode avec de la laque d'argent, puis en renforçant le point de contact avec une bande adhésive de cuivre. Un ruban de Téflon permet de maintenir l'ensemble de l'échantillon à la canne du cryostat.

Le champ électrique est produit par l'application d'une différence de potentiel aux bornes des électrodes de verre. Différentes formes de signaux de tension sont appliquées au système céramique et tentent de vérifier l'hypothèse selon laquelle l'existence de charge électrique à la surface du matériau a une influence sur la cohérence des ions europium. Les détails de la création du champ électrique sont donnés en annexe.

Le premier champ électrique utilisé est un champ oscillant dont la période coïncide avec la longueur totale de la séquence. D'après l'effet Stark, l'application de champ va déphaser une première fois les ions après l'impulsion optique initiale, puis une seconde fois après l'impulsion optique de rephasage. En effet, les ions sont déphasés positivement de $+\delta\nu$

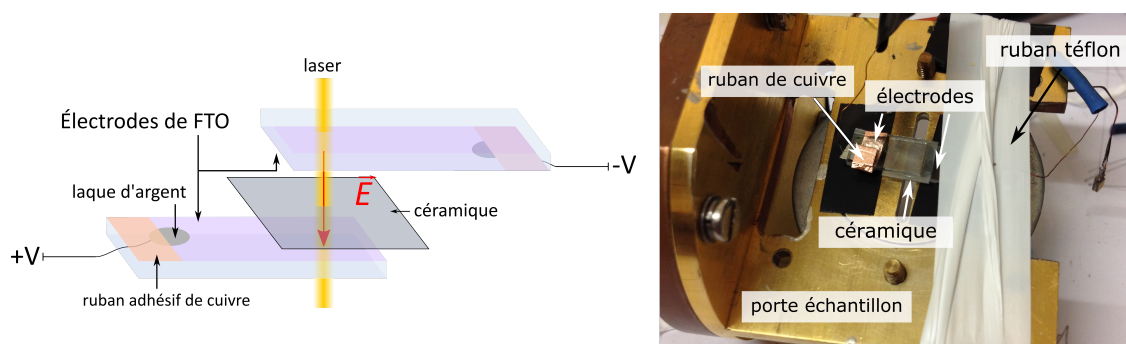


Fig. 5.7 Conception de l'échantillon pour l'étude de la céramique sous champ électrique.

suite à l'action d'un champ d'amplitude $E_s > 0$. L'application d'une impulsion optique π réalise une inversion de population et de symétrie des ions, et le déphasage est alors $-\delta\nu$. Si le champ électrique appliqué suite à cette manipulation est $E_s < 0$, le déphasage supplémentaire $-\delta\nu$ amplifie l'effet produit pendant la période entre l'impulsion optique $\pi/2$ et l'impulsion π . Le déphasage total est en valeur absolue de $2\delta\nu$. Pour ce champ, l'effet observé est quantifié par le produit du temps d'application par l'intensité du champ. Ce type de champ a déjà été utilisé pour déterminer le coefficient Stark dans un cristal de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [232].

Le second champ appliqué possède une fréquence d'oscillation rapide dont le but est d'affecter la dynamique d'évolution des charges. En effet, un champ électrique rapidement oscillant peut exercer un contrôle des charges de surface et réduire ainsi la décohérence quantique des ions europium. Le nombre d'oscillations entre la première impulsion optique et la deuxième est fixé à un entier, afin que l'amplitude du champ soit nulle à l'application des impulsions optiques. Cela permet d'éviter une distorsion des impulsions optiques vues par les ions à cause d'un déphasage produit pendant la manipulation cohérente. La fréquence de ce champ varie de 1 à 6 MHz pour une amplitude pic à pic maximale de 30 V.

Enfin, le dernier champ appliqué est constant et permet de monter à des valeurs nominales de tension élevées, jusqu'à 180 V, générant un champ électrique de l'ordre de $4000 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans l'échantillon céramique.

Pour chaque expérience, une mesure d'écho de photons à deux impulsions optiques est réalisée. Pour le champ « asymétrique », l'amplitude d'écho est mesurée à délai optique fixe selon l'intensité du champ électrique appliqué. Pour le champ « symétrique », le temps de cohérence du système est mesuré en fonction d'une part de la fréquence de modulation du champ électrique par le générateur de fonction, et d'autre part l'amplitude du champ électrique. Pour le champ « constant », le temps de cohérence du système est mesuré en fonction de la valeur de tension nominale en sortie de l'amplificateur.

Résultats

Avant d'allumer le champ électrique, une vérification du temps de cohérence est réalisée. Comme nous l'avons vu dans une section du chapitre sur l'optimisation des propriétés optiques des nanoparticules (cf. section 2.1), des écarts de valeurs de temps de cohérence

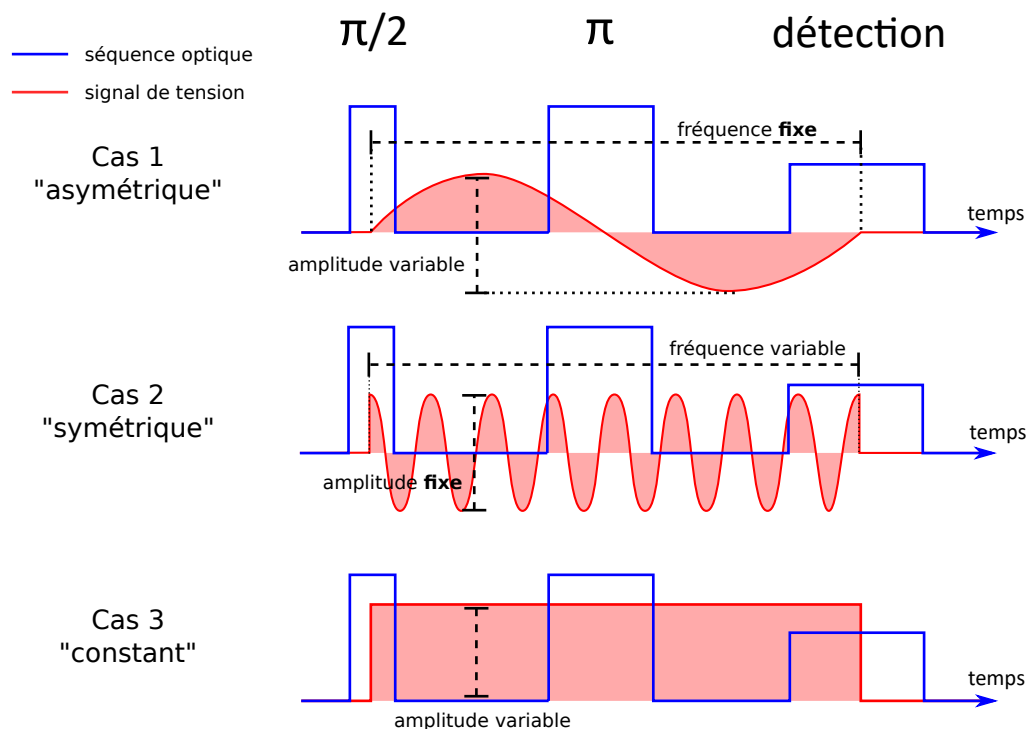


Fig. 5.8 Les différents types de signaux de tension appliqués durant les expériences.

peuvent être observés d'une mesure à une autre et conduisent à mesurer un temps de cohérence avant chaque expérience pour obtenir un point de comparaison. En raison d'une thermalisation effective non contrôlée de la poudre, la température réelle de l'échantillon peut être amenée à varier et provoque une variation linéaire de la largeur homogène (cf. section 3.4). Typiquement, une variation de 1-2 K sur la température de l'échantillon fait varier le temps de cohérence jusqu'à 10 μs [280, 77]. Pour l'échantillon de céramique, un déclin d'écho typique est présenté figure 5.9. Par ajustement exponentiel sur le premier déclin, le temps de cohérence initial est évalué à 30 μs à 2,5 K dans le bain d'hélium.

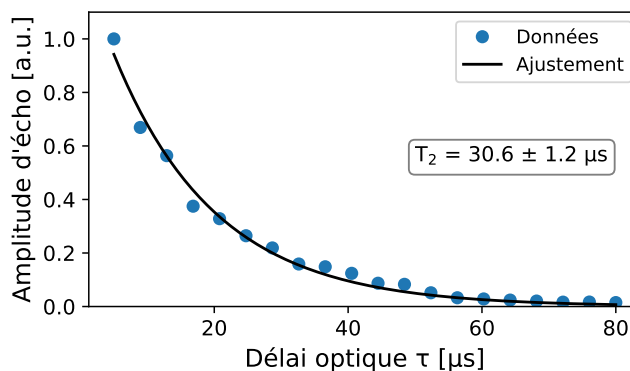


Fig. 5.9 Déclin d'écho mesuré pour l'échantillon céramique.

Dans le cadre de l'application du champ « asymétrique », l'expérience est réalisée comme suit. La température est maintenue à 3,2 K et le délai optique est fixé à $\tau = 10 \mu\text{s}$. La trace de l'amplitude de l'écho obtenue à l'oscilloscope par détection hétérodyne est enregistrée pour différentes valeurs de tension. Le champ électrique appliqué est calculé à partir de l'épaisseur de l'échantillon, et de la différence de potentiel appliquée. Sa fréquence est réglée à 62 kHz et permet d'observer une seule oscillation sur 20 μs . Avec un champ électrique appliqué, on observe progressivement l'extinction de l'amplitude d'écho avec l'augmentation de l'amplitude du champ électrique. Ici, l'aire $E_s \times T_s$ d'effet du champ électrique doit être comptée deux fois, puis qu'elle intervient une fois avant l'impulsion de rephasage et une fois après.

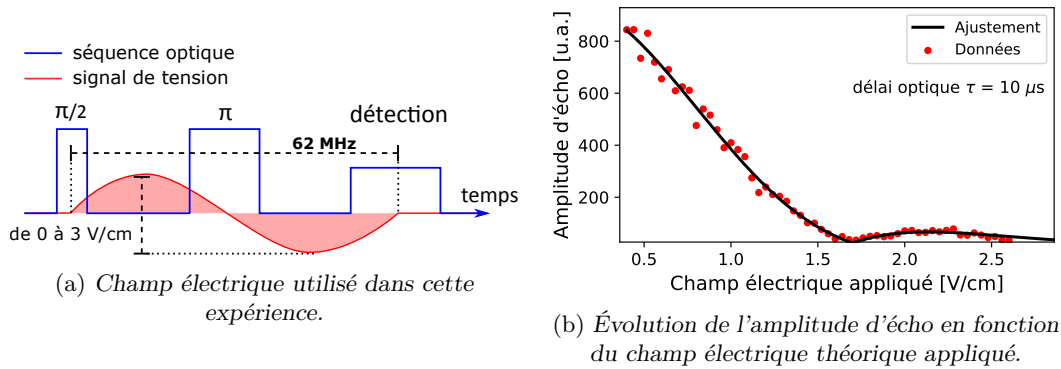


Fig. 5.10 Application d'un champ électrique « asymétrique » pour l'étude de l'effet Stark dans l'échantillon céramique.

Pour ajuster les données, on utilise d'après 5.16 la formule suivante :

$$A(E_s) = A_0 |\text{sinc}(2kT_s E_s)| \times \exp(bE_s^2) \quad (5.17)$$

qui permet de prendre en compte phénoménologiquement l'amortissement observé de l'amplitude d'écho avec un facteur exponentiel, du fait de la distribution inhomogène du champ électrique E . Ces inhomogénéités peuvent être induites par la nature poreuse du matériau, en passant des cristallites au vide essentiellement, et ne sont pas rephasées par la séquence. Ce modèle permet de déterminer k par la relation $k = 1/2E_s T_s$. L'amplitude d'écho atteint la valeur de zéro pour un champ électrique appliqué d'une valeur d'environ $1,7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. On estime ainsi la valeur du coefficient Stark à $30 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$.

À noter que des conditions d'expériences similaires ont été utilisées dans le cadre de la mesure du coefficient Stark de l'erbium dans $\text{YAlO}_3 : \text{Er}^{3+}$: un faible champ électrique de l'ordre de $1,6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ a permis la mesure du coefficient Stark grâce au temps de cohérence de $58 \mu\text{s}$ [250].

Pour l'application du champ « symétrique », une expérience d'écho de photons à deux impulsions optiques est réalisée pour chaque valeur de fréquence choisie à amplitude constante ou pour différentes valeurs d'amplitude à fréquence constante. La température est fixée à 1,9 K dans l'hélium liquide. La variation des temps de cohérence selon l'amplitude du champ à une fréquence de 20 MHz est représentée figure 5.11b. Chaque

point correspond au temps de cohérence obtenu par ajustement exponentiel d'un déclin optique. Une petite variation est observée de 0 à $200 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ mais est inférieure à l'amplitude des barres d'erreurs et n'est donc pas significative. Cette dernière est imputée aux réajustements de l'alignement optique du système entre chaque mesure d'écho de photons, qui peut faire varier la tranche de poudre sondée et son absorption, qui peut modifier localement la température et diminuer le temps de cohérence. Dans l'ensemble, la variation du temps de cohérence à 20 MHz sur une plage de 0 à $800 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ est très faible.

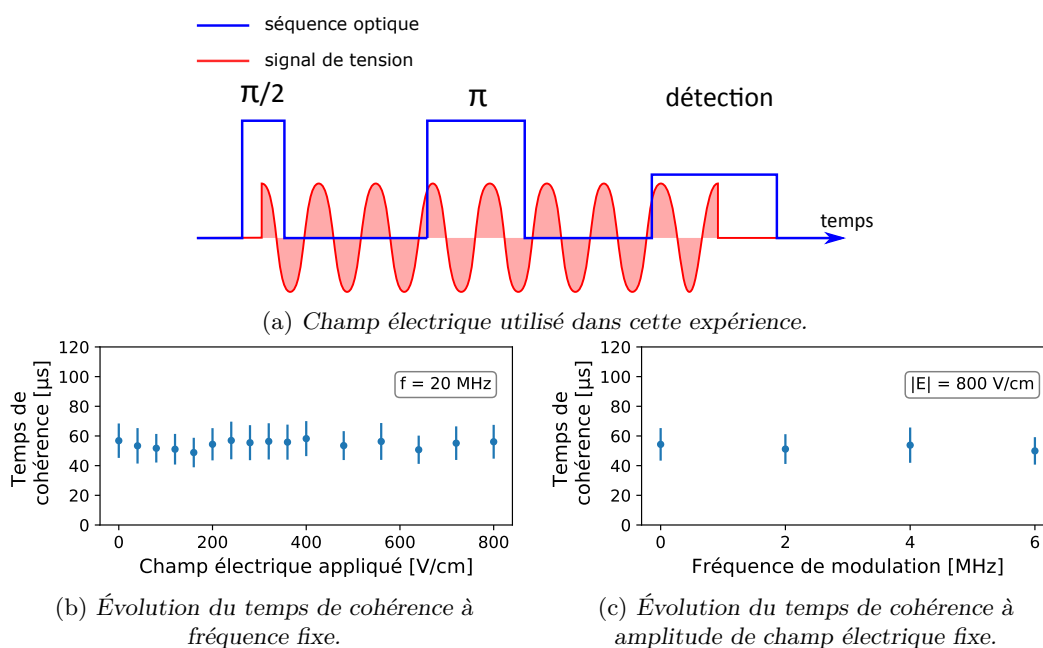
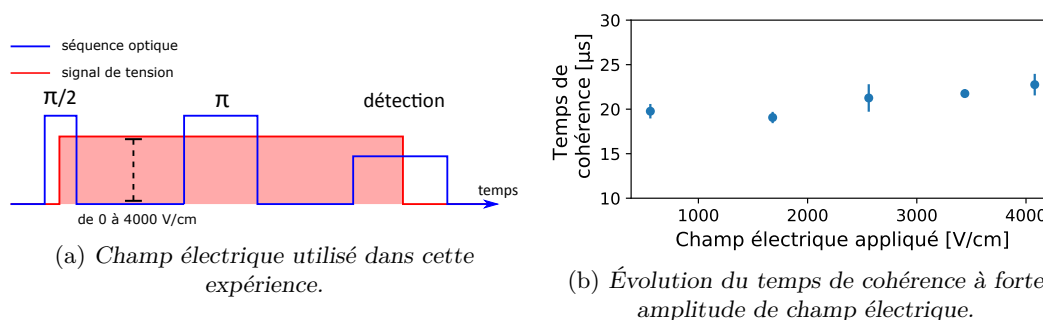


Fig. 5.11 Évolution du temps de cohérence pour l'échantillon céramique lors de l'application d'un champ électrique rapidement oscillant.

Le même résultat est constaté lorsque l'amplitude est fixé à $800 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour une tension de 20 V. La fréquence de modulation du champ peut alors varier jusqu'à 6 MHz, limite imposée par le générateur de fonction. Comme précédemment, la variation observée est incluse dans les barres d'erreur des mesures, et n'est pas significative. Ainsi, l'application d'un champ électrique oscillant dont la valeur moyenne est zéro n'a pas d'effet apparent sur le temps de cohérence de la céramique.



Avec le champ constant, de très hauts champs électriques peuvent être produits dans l'échantillon. Cette fois-ci, la température de l'expérience est fixée à 4,6 K dans le gaz. La différence de température par rapport aux expériences précédentes se ressent sur l'échantillon céramique dont le temps de cohérence moyen est abaissé à 20 μs . À très haut champ, le temps de cohérence augmente légèrement de quelques microsecondes, ne variant que très peu de sa valeur d'origine. Comme une légère baisse de l'intensité d'écho est observée pour des hautes valeurs de tension d'entrée, les barres d'erreurs ont tendance à être sous-estimées et rendent la variation de temps de cohérence non significative. Ainsi, même à des champs électriques appliqués très intense, la largeur homogène n'est pas modifiée.

Conclusion

Plusieurs type de champs électriques ont été utilisés dans cette partie et leurs influences sur le système céramique ont été étudiées en regard d'expérience d'écho de photons à deux impulsions optiques. Le champ électrique dit « symétrique », un champ rapidement oscillant, a été mis en place pour tester la possibilité de contrôler le bruit électrique. En effet, son application permet de piloter et moyenniser le bruit afin de voir la décohérence optique peut être ainsi réduite. Les résultats des expériences où ce champ a été appliqué ont montré qu'il n'y avait pas d'effet sur la cohérence optique. Il n'est donc pas possible de contrôler le bruit électrique de cette façon, contrairement au bruit magnétique qui peut être réduit par application d'un champ magnétique dans d'autres conditions (cf. sous-section 4.2.4). Cette conclusion est par ailleurs soutenue par l'application du champ « constant » qui montre que même à très haut champ électrique appliqué, aucune modification de la cohérence optique n'est observée, ce qui montre que le bruit électrique n'est pas non plus contrôlable de cette manière. En regard de l'effet Stark, ces deux champs ont en moyenne la même valeur sur toute la durée de séquence. Ainsi, le déphasage possiblement produit entre l'impulsion optique initiale et l'impulsion de rephasage est annulé après celle-ci, le temps que l'écho apparaisse. Compte tenu de ces résultats, l'étude de ces deux types de champs électriques n'est pas poursuivie pour l'échantillon de nanoparticules.

Seul le champ électrique « asymétrique », permettant un déphasage des ions entre les impulsions optiques, montre un effet sur la cohérence. Celle-ci diminue avec l'intensification du champ jusqu'à être annulée pour une valeur de champ électrique qui permet de donner la valeur de $30 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$ au coefficient Stark. L'inhomogénéité présente dans le champ électrique empêche un rephasage efficace des ions après la première annulation puisqu'elle ajoute un déphasage qui n'est pas lié à l'effet Stark. Elle se manifeste par l'amortissement observé lors de l'évolution de l'amplitude d'écho en fonction du champ électrique. Ces données seront utilisées comme point de comparaison lors du passage à l'étude des nanoparticules de petite taille. Dans la suite, un champ électrique similaire au champ électrique « asymétrique » sera utilisé pour étudier l'effet Stark sur l'échantillon de nanoparticules.

5.2.2 Nanoparticules

Méthodes

Pour cette partie, le système est maintenant composé de l'échantillon de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de diamètre moyen de 100 nm, traité par un plasma d'oxygène et

précédemment étudié dans le chapitre 3. Cet échantillon a été retenu pour l'expérience grâce à son temps de cohérence long, la faible dispersion en taille des particules et l'absence d'agrégation significative.

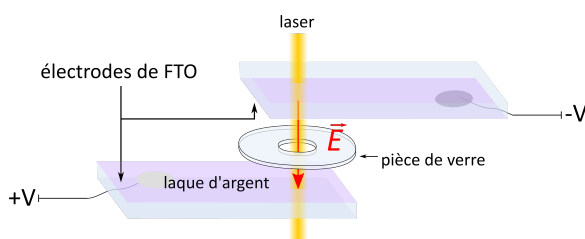


Fig. 5.13 Conception de l'échantillon pour les études sous champ électrique.

La poudre est placée dans une pièce en verre dotée d'un creux de 5 mm de diamètre et d'épaisseur $d = 0,5$ mm. Cette pièce est insérée entre deux électrodes de verre couvertes sur les faces intérieures de FTO (*Fluorine-doped Tin Oxide*, dioxyde d'étain dopé au fluor), un matériau conducteur transparent qui permet de créer un champ électrique entre les plaques de verre. L'ensemble est collé et maintenu par un ruban de Téflon. Le porte échantillon est déposé et collé sur une plaque de laiton dans laquelle a été perforé un trou de 3 mm, servant de diaphragme en sortie de l'échantillon. Les bornes des électrodes sont reliées aux connexions de la canne du cryostat à l'aide de fils de cuivre collés sur les faces conductrices des électrodes avec une goutte de laque d'argent, puis avec une goutte de vernis à ongle transparent qui permet de maintenir le point de contact. Un générateur de fonctions est branché en entrée du montage et délivre des impulsions de tension carrées de longueur t et d'amplitude V . La différence de potentiel aux bornes de l'échantillon permet de calculer le champ électrique appliqué $E_{\text{appliqué}} = V/d$.

Durant la manipulation, l'échantillon est plongé partiellement dans un bain d'hélium liquide à la température de 1,4 K. Seule la partie basse du porte échantillon est en contact avec le bain d'hélium. Ceci permet de thermaliser l'ensemble de l'échantillon et d'éviter les fluctuations de signal liées au passage de l'interface air – liquide de l'hélium dans le faisceau laser incident, ou dans la figure de diffusion détectée. La longueur d'onde d'excitation de l'expérience est $\lambda = 580,882$ nm dans le vide.

Les données sont récoltées à l'aide d'expériences d'échos de photons à deux impulsions. L'enregistrement de l'écho s'effectue à partir de $t_{\text{ini}} = 3$ μs pour éviter les signaux provenant du FID (*free induction decay*). Les impulsions électriques ont lieu entre la première impulsion optique et la seconde, permettant ainsi de contrôler la quantité de déphasage ajouté au système. Comme dans tout le reste de la thèse, l'amplitude d'écho est enregistrée par détection hétérodyne en fonction du délai τ entre les deux impulsions optiques de la séquence. Le signal de transmission détecté par la photodiode est maintenu expérimentalement et dans la mesure du possible à 3 V afin d'assurer la reproductibilité de chaque mesure. En effet, la stabilité du montage n'étant pas optimale, une dérive de l'alignement au cours du temps oblige à retoucher régulièrement la position du faisceau laser sur l'échantillon.

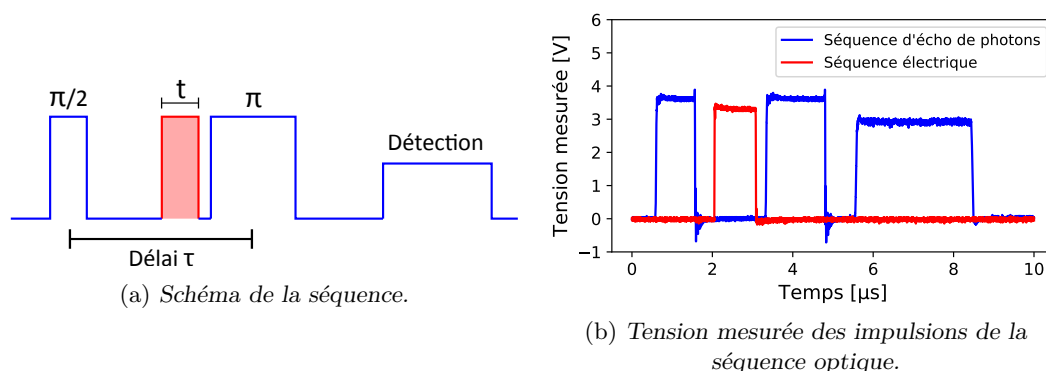


Fig. 5.14 Séquence d'une expérience d'écho de photons avec application d'une impulsion de champ électrique.

Résultats

Une valeur limite de champ électrique où l'écho sera annulé une première fois est déterminée expérimentalement en réglant petit à petit l'amplitude de l'impulsion électrique et en regardant l'évolution de l'amplitude d'écho à délai optique et longueur d'impulsion électrique fixés. Les valeurs d'amplitudes d'écho sont relevées en fonction du champ électrique appliqué aux bornes de l'échantillon. Pour chaque valeur de tension envoyée aux électrodes, une trace d'écho est enregistrée à un délai τ fixe. Chaque trace est moyennée 300 fois à un taux de répétition de 10 Hz. Pour toute la suite, et sauf indication contraire, la longueur de l'impulsion électrique est de $1 \mu\text{s}$. Le laser a une largeur naturelle inférieure à 300 kHz et est scanné sur 1 GHz durant 5 s pour éviter tout effet de creusement de trous spectraux.

Dans un premier temps, on enregistre l'amplitude de l'écho à $\tau = 3 \mu\text{s}$ pour une valeur donnée de champ électrique. Les premiers résultats sont donnés figure 5.15. On observe une annulation de l'écho autour de $E = 10 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, puis un maximum local autour de $15 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ce maximum local est moins intense que le maximum initial, là où l'effet Stark prédit normalement un rephasage sans perte. Comme expliqué pour la céramique, cet amortissement observé peut s'expliquer par une inhomogénéité de champ électrique qui n'est pas rephasée par l'impulsion π .

Lorsque le délai optique est fixé à $10 \mu\text{s}$ on observe également une annulation autour de $E = 10 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le coefficient Stark est donc indépendant de la longueur de la séquence optique. Cette propriété est très intéressante puisqu'elle permet de traiter l'excitation des ions avec effet Stark sur une large bande d'excitation. Concernant le second graphique figure 5.15b, on n'observe pas de résurrection de l'écho en raison du rapport signal sur bruit trop faible : l'amplitude d'écho est faible initialement et la résurrection se fait en dessous du niveau de bruit.

Tout comme pour la céramique, on peut ajuster le modèle 5.17 aux données. On trouve alors un coefficient Stark d'environ $50 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$.

Pour caractériser l'amortissement observé, on se place sur le premier maximum local à longueur de l'impulsion électrique fixée à $t = 1 \mu\text{s}$ et pour une tension de 750 mV correspondant à un champ électrique $E = 15 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Un déclin d'écho de photons est enregistré dans ces conditions. Sur la figure 5.16, on observe une diminution du temps

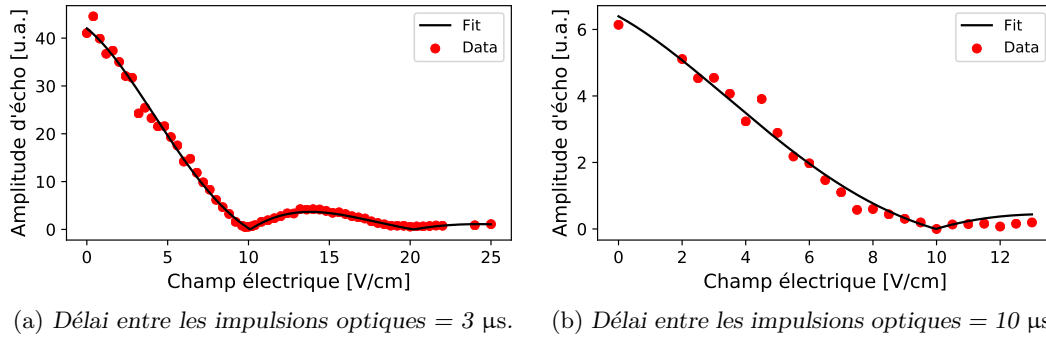


Fig. 5.15 Évolution de l'amplitude d'écho en fonction du champ électrique théorique appliqué.

cohérence T_2 passant de 7 à 2 μs , soit une diminution d'un facteur 3. Celle-ci traduit l'augmentation du déphasage de l'ensemble des ions actifs du matériau qui ne peut pas être rephasé par la séquence, suite à l'introduction d'un champ électrique inhomogène pendant le temps d'évolution. En effet, l'effet Stark ne fait que décaler les fréquences, mais chaque ion va ressentir le champ électrique différemment et voir sa transition légèrement modifiée. Ce déphasage fait rapidement diminuer le temps de cohérence à mesure que de moins en moins d'ions peuvent se rephaser et émettre ensemble un écho.

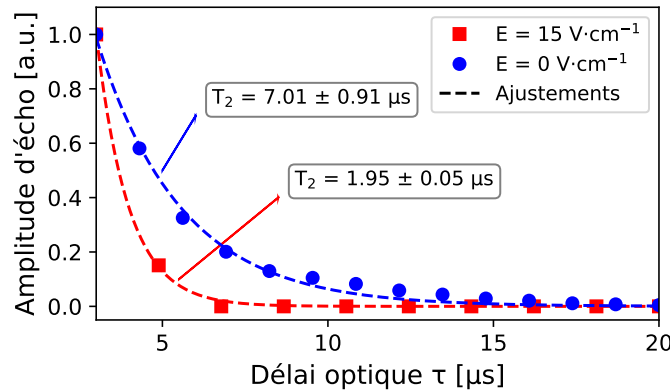


Fig. 5.16 Comparaison du déclin d'écho avec et sans champ électrique appliqué.

Compte tenu des résultats précédents et de la sous-section 3.2.2, nous avons essayé d'observer l'annulation de l'écho à différentes fréquences. Si elle est possible en dehors de la fréquence centrale, elle ouvre la possibilité de mettre en place le protocole SEMM en multiplexage en fréquence, qui en est une propriété nécessaire pour un protocole de mémoire optique quantique.

Pour cela, l'expérience précédente a été réalisée à +5, +10 et +15 GHz en dehors du centre de la largeur inhomogène de la transition. Un coefficient Stark a été évalué pour chaque série de mesures, et les résultats sont rassemblés figure 5.17. En moyenne, le coefficient Stark est évalué à $50 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$ et montre peu de variations avec la fréquence. Sur la figure 5.17a, la valeur du champ appliqué d'annulation est sensiblement la même peu importe la fréquence. Pour les coefficients Stark calculés avec les ajustements

figure 5.17b, une variation d'une centaine de Hz est observée entre le centre de la largeur et les points pris à différentes fréquences. Les barres d'erreurs représentées sont issues des ajustements du modèle seul, et ne tiennent pas compte d'autres sources comme les fluctuations du signal ou de la température, dont les effets ont été jugés négligeables. Un rapide calcul d'ordre de grandeur montre que la différence observée le long de la variation en fréquence n'est pas significative dans les conditions de notre expérience. Ainsi, du moment que le signal est assez haut, le champ électrique peut être utilisé à différentes fréquences et avoir les mêmes effets sur la cohérence quantique qu'en résonance. Le coefficient Stark, lui, ne dépend pas de la fréquence d'excitation du système. De la même manière à ce qui a été démontré dans la sous-section 3.2.2, ce résultat ouvre la porte à un multiplexage en fréquence où il est possible d'attribuer plusieurs signaux sur différentes fréquences sans une perte de propriétés liée à la différence de fréquence. De plus, il est possible de contrôler la cohérence quantique à différentes fréquences avec la même impulsion électrique.

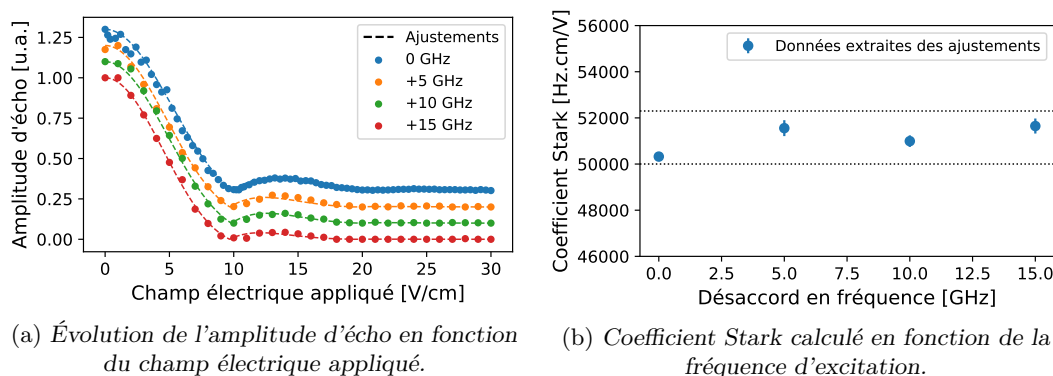


Fig. 5.17 Évolution du coefficient Stark lorsqu'on s'éloigne du centre de la largeur inhomogène. L'origine des fréquences est à 516 099 GHz.

Une expérience similaire peut être réalisée pour vérifier la linéarité de l'effet Stark. Lorsqu'on diminue la longueur de l'impulsion de tension, on observe une augmentation de l'amplitude de tension nécessaire pour observer la première annulation de l'écho. En effet, en raccourcissant la longueur de l'impulsion électrique, il faut appliquer une tension électrique plus importante pour que les effets du déphasage induit soient suffisamment importants pour observer l'annulation de l'écho. En passant de 1 μs à 500 ns puis 250 ns, les champs d'annulation deviennent respectivement environ 10, 20 puis 40 $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$, traduisant la linéarité du coefficient Stark avec la longueur de l'impulsion de tension. Ces résultats sont donnés figure 5.18.

Une diminution du coefficient Stark est observée lorsqu'on raccourcit la longueur de l'impulsion électrique. Pour une longueur plus courte, il faut appliquer un champ électrique plus important. On commet généralement plus d'erreurs sur la valeur réelle du champ électrique dans les nanoparticules qui doit être plus faible que la valeur appliquée aux plaques du condensateur. On surestime ainsi la valeur de tension d'annulation, qui fait diminuer la valeur du coefficient Stark calculé. Néanmoins, la faible amplitude de la variation montre l'absence d'effet non linéaire important.

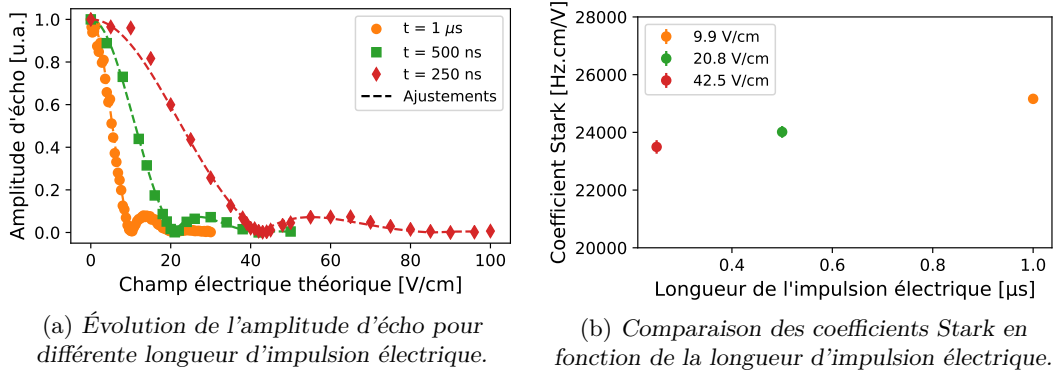


Fig. 5.18 Linéarité du coefficient Stark.

5.2.3 Conclusion

Les expériences d'écho de photons à deux impulsions sous application d'un champ électrique se sont révélées être une méthode intéressante pour étudier les effets d'un champ électrique de faible intensité sur les matériaux à base d'oxyde d'yttrium dopés à l'euro-pium.

Pour le matériau céramique, la variété des champs électriques appliqués pendant toute la séquence confirme l'idée d'un déphasage ajouté pendant le temps d'évolution de la séquence optique. En effet, un champ électrique constant ou rapidement oscillant appliqué pendant toute la durée de la séquence ne modifie pas le temps de cohérence des ions. Les effets Stark sont compensés de part et d'autre de l'impulsion optique π qui réalise une inversion de phase par inversion de population. En champ fort, aucune différence n'est observée jusqu'à atteindre la tension de claquage de l'hélium liquide qui limite la valeur maximale du champ que l'on peut appliquer dans notre système. Pour un champ électrique dont la période coïncide avec la longueur totale de la séquence d'impulsions optiques, on observe une diminution progressive de l'amplitude d'écho avec l'amplitude du champ électrique. L'effet est observé de façon similaire pour les nanoparticules, en n'utilisant cette fois-ci qu'une unique impulsion de tension avant la deuxième impulsion optique de rephasage. Les coefficients Stark déterminés sont du même ordre de grandeur, mais leur différence reste inexpiquée.

Pour les nanoparticules, l'effet Stark a pu être quantifié et il a été montré qu'il était bien linéaire et permettait le multiplexage. L'amortissement observé peut être relié à une variation du temps de cohérence qui est liée au non rephasage des inhomogénéités provenant du champ électrique appliqué.

TABLE 5.1 – Résumé des coefficients Stark selon le système d'étude.

Système	Coefficient Stark [kHz · V ⁻¹ · cm]	Réf.
Y ₂ SiO ₅ :Eu ³⁺ (direction D1)	27	[232]
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ céramique transparente	30	ce travail
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ nanoparticules	50	ce travail

Ainsi, que ce soit dans la céramique ou dans les nanoparticules, il existe une valeur

du champ électrique E qui permet d'annuler l'écho en jouant sur le taux de déphasage ajouté par effet Stark. Cette manipulation est légèrement inhomogène dans le sens où on observe un amortissement de l'amplitude d'écho en fonction du champ électrique appliqué. La phase accumulée est en moyenne la même pour chaque ion (homogénéité de l'effet Stark) mais les écarts à la moyenne (inhomogénéité du champ électrique) engendrent un déphasage qui n'est pas rephasé par la séquence optique.

Tout comme pour le protocole ROSE, l'émission de l'écho est annulée mais son rephasage est conservé et permet son utilisation pour un rephasage ultérieur à l'aide d'une nouvelle impulsion optique. Les résultats de la partie précédente portant sur l'effet Stark et l'implémentation du champ électrique permettent alors de développer un protocole de mémoire quantique où le champ électrique sera utilisé pour retrouver cet écho. Ce protocole, nommé SEMM (*Stark Echo Modulation Memory*) ou mémoire à modulation Stark d'écho est étudié dans la section suivante.

5.3 Démonstration d'une mémoire optique cohérente

5.3.1 Mise en place de l'expérience

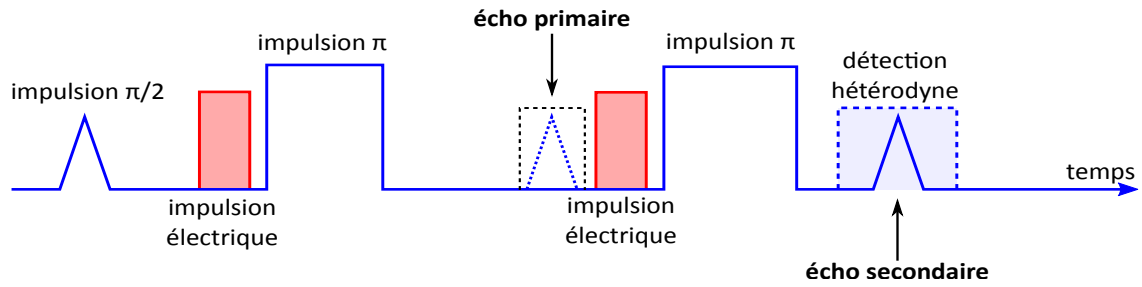
Le protocole SEMM, présenté théoriquement dans la partie 5.1.3, est mis en place sur l'échantillon **traité** de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopé à 0,3 % de 100 nm de diamètre en moyenne, étudié dans le chapitre 3, en raison de son temps de cohérence important. Le système composé de l'échantillon, du porte échantillon et du montage optique est ainsi identique à ce qui a été décrit dans la sous-section 5.2.2. À l'aide de l'AWG et des AOM, chaque paramètre (longueur temporelle des impulsions, délais optiques, amplitudes des impulsions, repompage...) est ajusté pour optimiser la séquence et pour éviter au maximum la présence de FID dans la détection hétérodyne. Le montage électrique correspondant est donné en annexe A.3.

Description

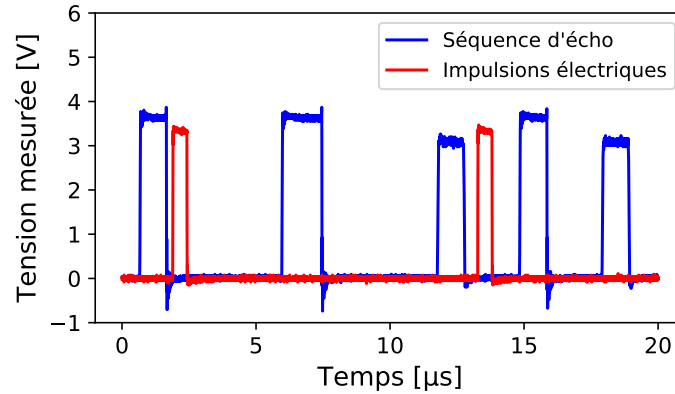
Les séquences théorique et réalisée expérimentalement sont présentées figure 5.19 ci-dessous.

Expérimentalement, la séquence présente un délai initial de 900 ns, ajustable. Pour chaque impulsion, la longueur temporelle et l'amplitude sont réglées pour optimiser le signal d'écho. De la même manière, les deux délais entre la première et la deuxième impulsion optique ainsi qu'entre la deuxième et troisième impulsion optique sont fixés et optimisés pour maximiser le signal.

Ces longueurs et délais ne correspondent pas exactement aux fréquences de Rabi théoriques (impulsion π , impulsion $\pi/2$) étant donné que l'on travaille sur un ensemble inhomogène d'ions et que l'on cherche avant tout à maximiser le nombre d'ions qui seront excités de façon cohérente par la séquence. De ce fait, certains ions voient la séquence des trois impulsions comme une séquence $\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2}$ qui correspond à une séquence d'écho stimulé (cf. sous-section 3.3.1) et donnent naissance à un écho qui peut se confondre avec l'écho secondaire. Il s'agit alors dans un premier temps d'optimiser la séquence afin de séparer l'écho stimulé de l'écho secondaire. Avec l'application du champ électrique, l'écho stimulé est lui aussi théoriquement effacé ; la deuxième impulsion électrique a lieu pendant



(a) Séquence théorique.



(b) Séquence expérimentale.

Fig. 5.19 Séquence du protocole de mémoire à modulation Stark d'écho (SEMM).

le temps d'évolution de la séquence, où l'état cohérent se trouve dans l'état excité (cf. figure 3.10). Le réseau spectral est affecté par l'effet Stark et le déphasage accumulé est compensé; l'écho peut être supprimé.

Enfin, ce protocole n'a jamais été mis en place à l'échelle nanométrique d'une part, et dans le domaine optique d'autre part. Contrairement au cristal, le chemin optique dans un échantillon de nanoparticules sous forme de poudre n'est pas défini précisément à cause de la diffusion de la lumière; est-ce que cette différence peut empêcher la réalisation de la mémoire? Dans le domaine optique, il est possible que le bruit de fluorescence lié aux ions brouille le signal en sortie de la mémoire et empêche son fonctionnement. Ainsi, il est nécessaire de vérifier dans un premier temps la robustesse de la séquence, en s'assurant que l'application du champ électrique supprime correctement les échos non-désirés et qu'il est possible d'enregistrer un écho secondaire en sortie de la mémoire.

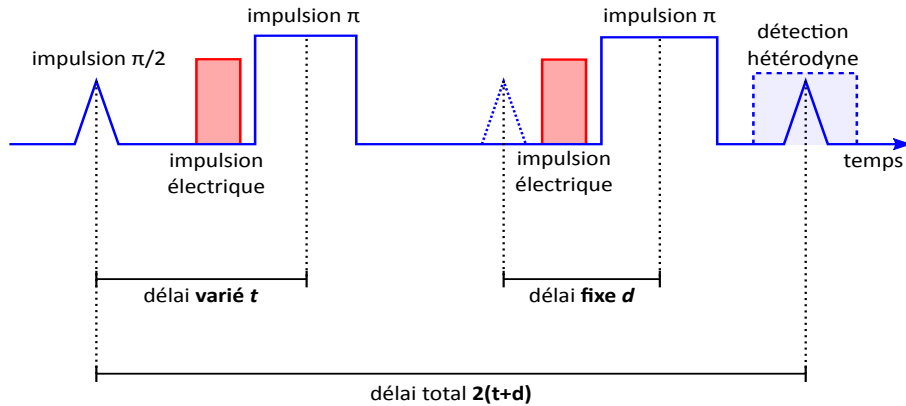
5.3.2 Preuve de concept

Temps de mémoire

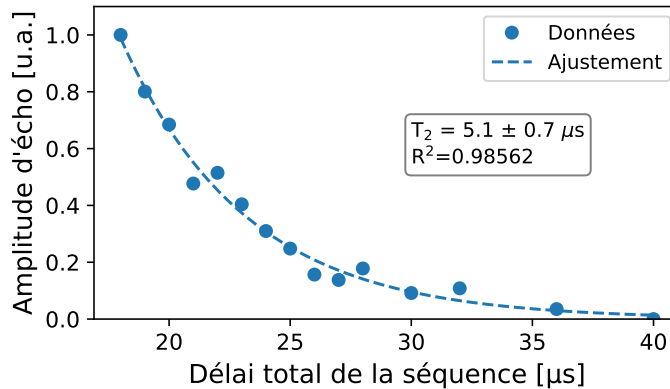
Une fois la séquence mise en place, il est possible de calculer le temps de cohérence du système à travers cette séquence, qu'on appellera par la suite temps de mémoire ou T_m . La mesure de ce temps de mémoire permet d'une part de caractériser la mémoire et d'autre part de s'assurer que la séquence permet de maintenir une cohérence quantique selon un temps donné.

Cette mesure est réalisée sur l'écho secondaire, de la même manière que pour une

mesure d'écho de photons à deux impulsions. Le délai t entre la première et la seconde impulsion optique varie de 6 à 17 μs et le délai d est fixé à 3 μs . Ces deux délais permettent de déterminer la longueur totale de la séquence et de regarder l'amplitude de l'écho secondaire en fonction du temps de la séquence. Le champ électrique est produit par application d'une tension de 1 V pendant une impulsion de 500 ns. La température est fixée à 1,43 K et le laser est scanné de 580,8809 à 580,8816 nm avec un taux de $5 \text{ kHz} \cdot \text{s}^{-1}$ (10 s pour un scan), afin de limiter les effets de creusement de trou spectral.



(a) Séquence théorique utilisée pour mesurer le temps de mémoire.



(b) Déclin de l'écho secondaire en fonction du temps total de la séquence.

Fig. 5.20 Mesure du temps de stockage de la mémoire.

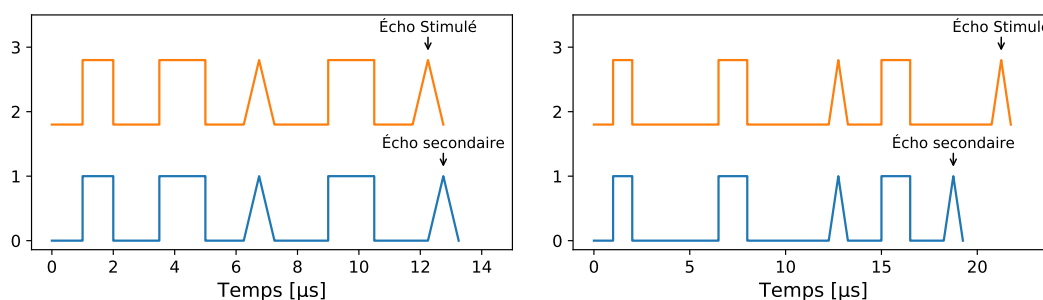
Pour la séquence SEMM simple, un déclin exponentiel est enregistré et le temps de mémoire mesuré est de $5,1 \pm 0,7 \mu\text{s}$, qui est proche de la valeur du temps de cohérence $T_2 = 4,8 \mu\text{s}$ déterminé par écho de photons à deux impulsions. La mesure est donc cohérente avec les résultats précédents. Au delà du temps de mémoire, cette mesure montre que des échos sont mesurables jusqu'à 40 μs , une valeur remarquable et jamais reportée pour un système nanométrique et une cohérence optique, souvent limitée à quelques ns pour les centres NVs par exemple [281] ou à 75 ns pour une efficacité de 2,5 % dans le cadre d'un protocole AFC réalisé sur une structure nanophotonique de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ [282]. Toutefois, l'efficacité à cette échelle de temps est très faible, là où des efficacités correspondant à 5 % du T_2 (soit $T_2^{\text{utile}} \sim 250 \text{ ns}$) sont requises pour des technologies comportant des mémoires efficaces [12]. Ce temps de mémoire utile est très intéressant

puisqu'il permet de se donner une idée du temps pendant lequel il est possible de manipuler l'état cohérent stocké avec une bonne efficacité avant de le réutiliser.

Suppression des échos intermédiaires

Cependant, la démonstration d'un temps de mémoire seul ne permet pas de s'assurer d'une part que la séquence est fidèle et d'autre part que l'état quantique mesuré avec ce temps de mémoire est le même que celui envoyé initialement. Ainsi, une vérification en présence et en absence de champ électrique doit être effectuée sur chaque écho possible de la séquence afin de démontrer l'efficacité de la suppression par modulation Stark d'écho et de montrer que la séquence est robuste.

Après optimisation de la séquence, chaque impulsion optique est supprimée séparément pour s'assurer de leurs effets sur la séquence optique. Dans l'expérience suivante, la longueur des impulsions représentée figure 5.20a est de $1 \mu\text{s}$, $1,5 \mu\text{s}$ et $1 \mu\text{s}$ pour les impulsions $\pi/2$, première et deuxième π respectivement. Le premier délai optique est réglé à $5,5 \mu\text{s}$ et le second à $3 \mu\text{s}$. Des délais longs en début de séquence permettent de séparer plus efficacement les échos secondaires et stimulés en fin de séquence comme illustré sur la figure 5.21. Les amplitudes d'écho mesurées après transformée de Fourier du signal hétérodyne sont moyennées 500 fois à l'oscilloscope. La température est maintenue à $1,4 \text{ K}$ par immersion du porte échantillon dans l'hélium liquide et le laser est scanné autour de $\lambda = 580,882$ sur 500 MHz à un taux de $100 \text{ MHz} \cdot \text{s}^{-1}$ pour éviter le creusement de trou spectral.



(a) Premier délai court – deuxième délai court. (b) Premier délai long – deuxième délai court.

Fig. 5.21 Comment séparer effectivement l'écho stimulé de l'écho secondaire ?

Les impulsions hétérodyne utilisées pour la détection sont librement déplacées le long de la séquence pour détecter les échos et enregistrer leurs amplitudes. Le premier écho arrive naturellement autour de $12 \mu\text{s}$ après la première impulsion optique π en suivant un schéma classique d'écho de photons à deux impulsions. Une impulsion électrique Stark de longueur 500 ns et d'amplitude 1 V est réglée de manière à ce que ce premier écho soit annulé en présence d'un champ électrique. L'écho stimulé émerge de la séquence après la deuxième impulsion optique π et après un délai identique au délai optique initial. Sans changer les paramètres de l'impulsion électrique, sa présence juste avant la deuxième impulsion optique π permet d'éliminer totalement l'écho stimulé lorsque le champ électrique est présent. La différence d'amplitude entre l'écho stimulé et l'écho primaire tous deux sans champ électrique appliqué s'explique simplement par une perte de cohérence inévitable au cours de la séquence, qui correspond à un déphasage lié au temps d'évolution

total des ions.

Ces deux premières vérifications sont présentées figure 5.22. La séquence correspondant à l'écho étudié est présentée à droite et l'impulsion hétérodyne d'enregistrement est colorée en gris. À gauche se trouvent les amplitudes d'échos calculées par transformée de Fourier du signal de la détection hétérodyne filtrée entre 27 et 33 MHz. On considère que le bruit de fond est estimé à 0,0001 u.a.. Ceci permet d'estimer l'efficacité de la suppression de l'écho primaire et stimulé à 99% dans la séquence lorsque le champ électrique est en marche. Pour chacun des échos, le déphasage accumulé n'est pas compensé et correspond à une annulation de l'émission de lumière, conformément à la théorie présentée précédemment (cf. sous-section 5.1.1).

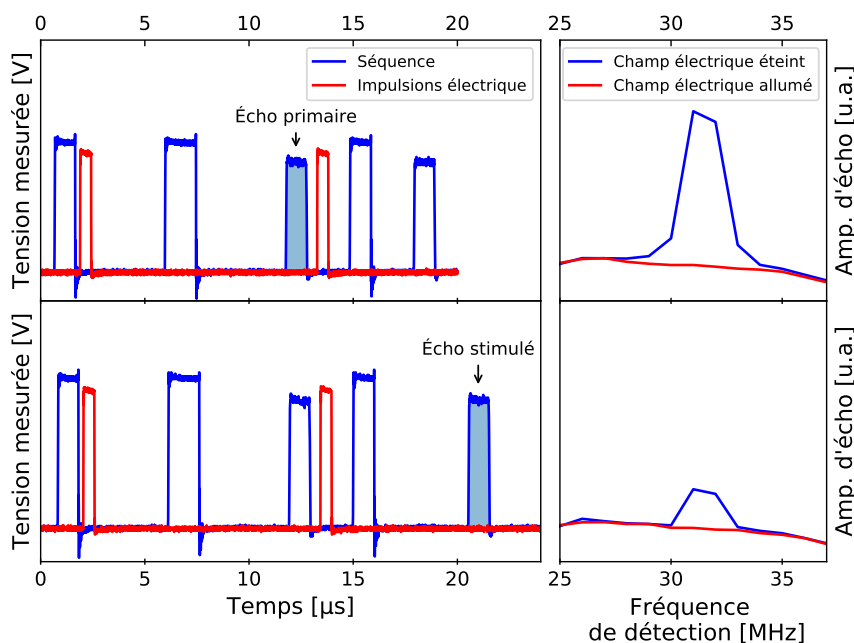


Fig. 5.22 Vérification du bon fonctionnement de la séquence avec les impulsions électriques.

Concernant l'écho secondaire, l'application d'un champ électrique ne modifie pas l'écho, comme montré sur la figure 5.23. La présence d'un écho en l'absence de champ électrique peut s'expliquer de la manière suivante : lors du rephasage de l'écho primaire, seule une petite partie des ions participe à l'émission collective de lumière. La majeure partie se retrouve en phase, mais n'émet pas, et continue à déphaser. Ainsi, à l'instant d'émergence de l'écho primaire, on est dans une situation analogue au temps initial de la séquence, puisqu'on dispose d'une collection d'ions de même phase dans le plan équatorial de la sphère de Bloch. En appliquant une seconde impulsion π après avoir laissé l'état cohérent déphaser au-delà du premier écho, on provoque un nouveau retournement temporel qui donne lieu à un nouvel écho. La différence d'amplitude entre les deux échos montre que la mémoire a une efficacité très faible, principalement due à l'absorption basse de la lumière par le matériau.

Ainsi, l'application du champ électrique dans le cas du système composé des nanoparticules permet de supprimer avec succès les échos primaire et stimulé. Cette suppression

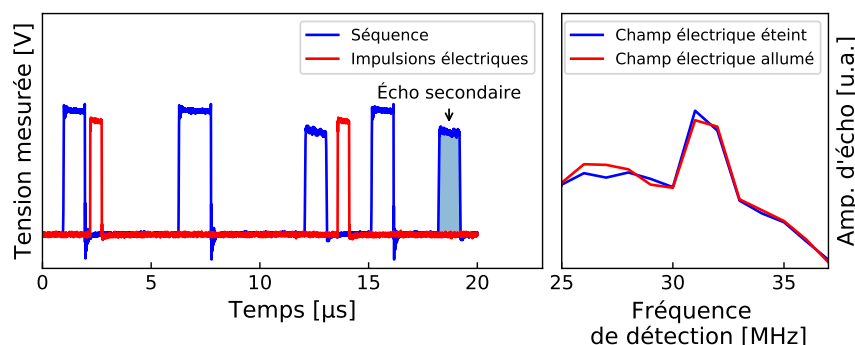


Fig. 5.23 Vérification du bon fonctionnement de la séquence avec les impulsions électriques.

est une condition nécessaire pour la réalisation du protocole de mémoire SEMM et montre que le champ électrique a bien l'effet désiré sur la cohérence quantique de l'état initial. Néanmoins, cette vérification n'est pas suffisante pour démontrer que l'on retrouve le même état cohérent en entrée et en sortie de la mémoire optique ; il faut vérifier que la phase de l'état cohérent initial est bien identique à la phase de l'état cohérent collecté à la fin de la séquence.

5.3.3 Multiplexage en fréquence

Rappel : cohérence et information quantique

Pour bien comprendre la motivation et la philosophie des expériences qui vont suivre, il est nécessaire de revenir sur la théorie de la cohérence quantique dans notre système. Initialement, un état cohérent est créé à l'aide d'une impulsion lumineuse laser accordée à la différence d'énergie des niveaux 7F_0 et 5D_0 . Cette impulsion crée un état de superposition $a|{}^5D_0\rangle + b|{}^7F_0\rangle$ où a et b sont des nombres complexes à partir desquels on peut déterminer la phase de l'état, qui représente l'information quantique. Cette phase est connue et initialement identique pour tous les ions qui constituent l'état cohérent. Conserver l'information quantique revient à conserver la phase du paquet d'ondes associé à l'état cohérent. Pour la mémoire SEMM, une façon de s'assurer que la mémoire est fidèle est de regarder si la phase de l'écho secondaire est identique à la phase de l'impulsion initiale. En principe, sachant ce que contient la mémoire SEMM, on sait que ce que l'on détecte est fidèle puisque la fidélité de l'état cohérent est une condition d'émission. On réalise une post-sélection de l'état cohérent en ne comparant que ce qui est émis et détecté, et est alors théoriquement fidèle. Réaliser cette opération peut néanmoins apporter des informations sur l'influence du bruit de fluorescence : à basse puissance, une phase de sortie détectée différente de l'entrée montrerait un brouillage de l'état cohérent par émission spontanée d'une lumière avec une phase aléatoire. Dans l'ensemble, l'idée de l'expérience peut s'appliquer à n'importe quel système ou n'importe quelle « boîte noire » dont on ne connaît pas les spécificités : comparer la phase en entrée et en sortie permettra toujours de tester la fidélité et d'évaluer le bruit de fluorescence.

Néanmoins, cette vérification simple ne peut se faire que si aucune autre source de déphasage instrumental ne vient perturber la mesure. Les AOM utilisés pour créer la

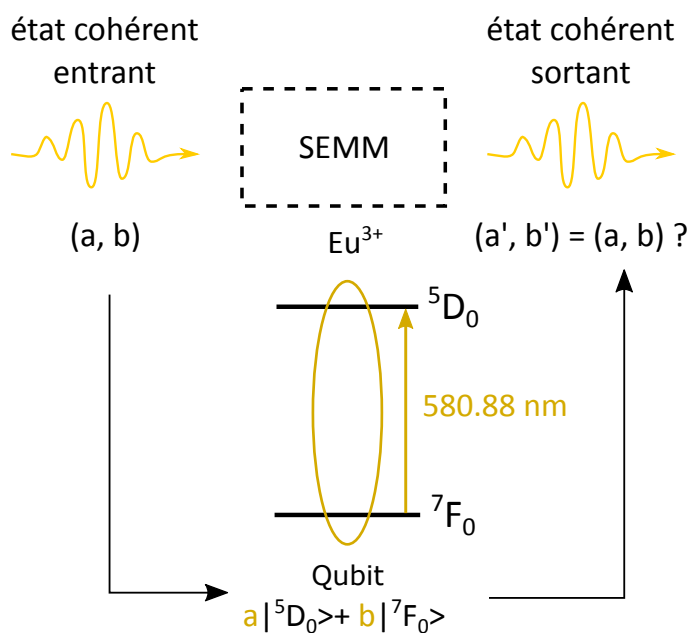


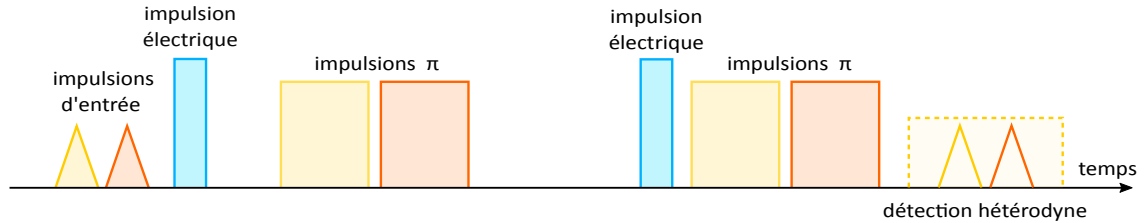
Fig. 5.24 *Peut-on s'assurer que le photon entrant est bien identique au photon sortant ?*

séquence optique SEMM ajoutent leur propre phase à l'état quantique. Du fait de leur contrôle, cette phase est systématique et ne perturbe pas l'état quantique. Pour détecter l'écho de photons en fin de séquence, on utilise une impulsion laser faible pour réaliser une détection hétérodyne. Ainsi, la phase de l'état quantique mesuré est mélangée avec celle du laser. Compte tenu de la longueur de la séquence, il faudrait que le laser soit stable sur $20 \mu\text{s}$ environ et que sa phase soit connue pour ne pas perturber la phase de l'état quantique. En pratique, cela reviendrait à disposer d'un laser dont la largeur naturelle est inférieure à 50 kHz , ce qu'on ne peut pas atteindre avec le matériel du laboratoire. Cette valeur peut en revanche être atteinte dans d'autres cas, notamment lorsque le laser est asservi sur un trou spectral dans un matériau dopé terre rare [283, 284]. Comme notre laser a en général une largeur de 300 kHz , une phase aléatoire est ajoutée à l'écho secondaire. Il est alors impossible de comparer directement l'impulsion optique initiale et l'écho secondaire.

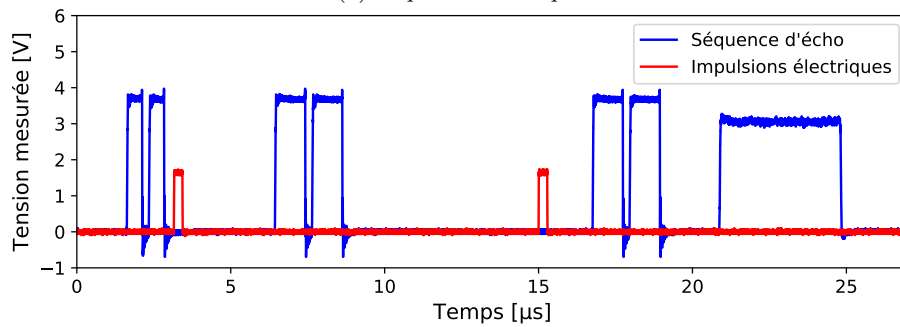
Séquences à deux couleurs

Pour outrepasser la limitation instrumentale et la présence d'une phase aléatoire, une séquence SEMM à deux couleurs a été mise en place. D'après les résultats précédents sur les échos Stark, il est possible théoriquement de rephaser différents échos à différentes fréquences avec la même impulsion électrique. Le fait d'utiliser deux couleurs permet de s'affranchir de l'instabilité du laser. En effet, il ne s'agit plus maintenant de comparer la phase initiale et la phase finale, mais bien la différence de phase initiale entre les deux couleurs et la différence de phase finale. De cette façon, en supposant que la phase ajoutée par le laser lors de la détection hétérodyne est la même, effectuer la différence permet de s'affranchir de la phase du laser mais aussi des phases ajoutées par l'AOM

qui sont systématiques et seront les mêmes pour les deux couleurs. Ce type de schéma de vérification a déjà été mise en place dans un système similaire pour la démonstration d'une mémoire quantique à base de découplage dynamique [20].



(a) Séquence théorique.



(b) Séquence expérimentale.

Fig. 5.25 Séquence SEM à deux couleurs successives.

La première séquence à deux couleurs qui a été implémentée est une séquence *successive* (figure 5.25a). Cela signifie que les deux couleurs sont engendrées successivement temporellement et peuvent être représentées sur un même axe de temps. Elles sont engendrées de la même façon que lors de l'étude de la cohérence de spin des nanoparticules de 400 nm (cf. sous-section 4.1.3) lors du passage simple dans un AOM dont l'efficacité dépend de sa fréquence centrale et limite ainsi le décalage en fréquence de la deuxième couleur. Un décalage trop important diminue l'efficacité de l'AOM à la fréquence donnée et par conséquent l'intensité de la deuxième couleur. Expérimentalement, il est possible de décaler les couleurs jusqu'à quelques MHz. Nous l'avons montré pour $\Delta f = 3$ MHz. La détection hétérodyne consiste ici à détecter simultanément les deux couleurs avec une impulsion de même fréquence que l'impulsion initiale de la première couleur. En positionnant temporellement correctement l'impulsion hétérodyne, on est capable de détecter la première couleur au centre et la seconde décalée de quelques μs .

La même vérification réalisée à une couleur a été faite pour la séquence SEM à deux couleurs séquentielle. Sur la figure 5.26, on peut avant tout observer la détection hétérodyne des deux couleurs séparées de 5 MHz. Cette détection prouve qu'il est *a priori* possible d'implémenter les deux couleurs dans la séquence SEM avec un bon ratio entre chacune. Lorsqu'on applique le champ électrique, les échos de chaque couleur sont supprimés avec succès, démontrant la possibilité de multiplexage séquentiel de la séquence. Lorsqu'on passe à l'écho secondaire, on observe le même phénomène que précédemment, c'est-à-dire que l'écho n'est pas amplifié mais est toujours présent. Toutefois, on peut remarquer que les échos sont mieux définis spectralement. Il semble que le champ électrique

supprime des parasites détectés par l'impulsion hétérodyne.

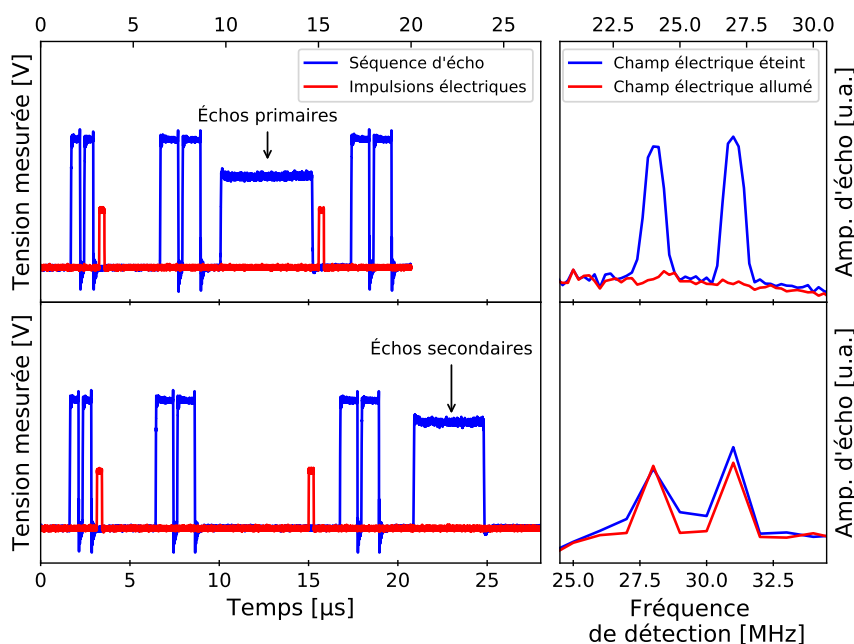
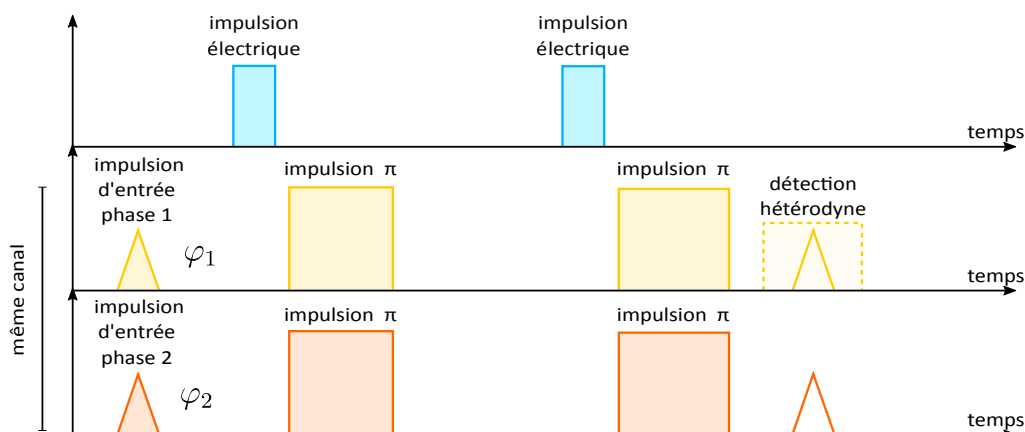


Fig. 5.26 Vérification du bon fonctionnement de la séquence à deux couleurs avec les impulsions électriques.

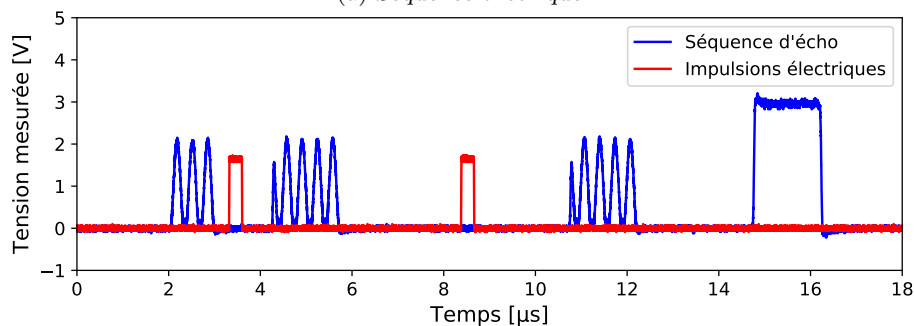
Cette façon naturelle de réaliser les deux couleurs a cependant des limites. Tout d'abord, les deux couleurs ne sont pas équivalentes. Simplement du fait de leur décalage temporel, les conditions de création des couleurs via l'AOM et le laser vont différer. Par ailleurs, pour garantir la stabilité de la phase, il est nécessaire d'avoir une stabilité du laser entre le début de l'impulsion optique de la première couleur et la fin de l'impulsion optique de la seconde couleur. Dans notre cas, cette limite de temps est juste : le bruit sur la phase du laser est différent entre les deux couleurs et se propage une première fois dans les excitations initiales et une seconde lors de la détection hétérodyne, qui compare la phase de la lumière de l'état cohérent à celle du laser. Les erreurs accumulées empêchent alors d'effectuer correctement la vérification de phase.

Une autre approche consiste à réaliser une séquence à deux couleurs *simultanées*. Cette approche est plus complexe à réaliser expérimentalement puisqu'elle nécessite deux AOM, mais permet d'obtenir deux couleurs équivalentes temporellement et efface le problème de phase aléatoire liée au laser. Ainsi, les impulsions optiques de la séquence contiennent deux champs optiques à deux fréquences différentes dont on peut détecter le battement. On peut optimiser le rapport des deux en optimisant l'amplitude pic à pic du battement détecté. De plus, la séquence est naturellement plus courte puisque la moitié des impulsions optiques présentes dans la séquence précédente ont été retirées. On passe alors d'une séquence dont la durée minimale était de 20 μs à une séquence dont la durée peut évoluer jusqu'à 20 μs . Non seulement ceci permet une plus grande souplesse dans l'ajustement des paramètres de la séquence, mais permet aussi d'obtenir plus de signal dans les différents échos grâce à un temps total d'évolution plus court. Ainsi, le signal est moins atténué par la décohérence.

Comme les AOM utilisés sont de même nature que celui utilisé dans la séquence précédente, la plage de multiplexage est toujours limitée à quelques MHz. Pour le reste des travaux, le décalage sera fixé à -3 MHz et la détection s'opère à 31 MHz hors de la fréquence centrale d'excitation. L'impulsion électrique appliquée dans la séquence correspond à une impulsion de tension de longueur 250 ns et d'amplitude 1,910 V.



(a) Séquence théorique.



(b) Séquence expérimentale.

Fig. 5.27 Séquence SEMM à deux couleurs simultanées.

Sur le schéma figure 5.27b, on peut observer le battement des impulsions optiques issu de la détection quadratique qui interfèrent périodiquement. Sur la figure, l'amplitude de l'impulsion hétérodyne est plus grande que celle des impulsions à deux couleurs à cause du manque de contraste des interférences qui est lié à l'efficacité de la génération des couleurs par l'AOM. Comme pour la séquence SEMM *successive*, on peut vérifier l'efficacité de la séquence SEMM *simultanée* en regardant les échos primaire et secondaire avec et sans champ électrique. À cette vérification s'ajoute une vérification supplémentaire qui consiste à supprimer l'impulsion initiale de la séquence et s'assurer qu'il n'y a bien aucun signal détecté par l'impulsion hétérodyne. Ces vérifications sont présentées figure 5.28.

Sur la figure de gauche, on constate bien que les échos primaires sont supprimés en présence du champ électrique et en l'absence d'impulsion initiale. En comparant les amplitudes d'échos après avoir soustrait la référence en l'absence de tout signal, la suppression est efficace à 99% pour la première couleur et à 97% pour la seconde. Cette vérification assure d'une part le fonctionnement de l'impulsion électrique, démontrant la possibilité

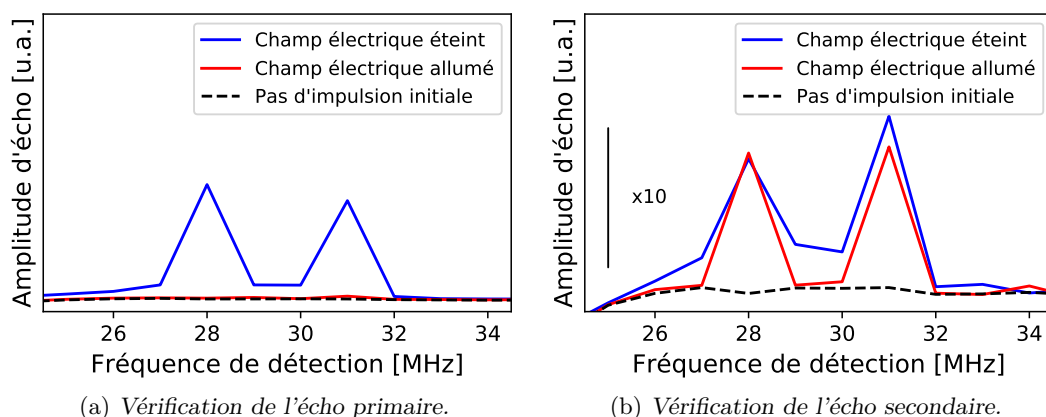


Fig. 5.28 Vérification des échos de la séquence SEM à deux couleurs simultanées.

d'appliquer une seule impulsion électrique pour supprimer simultanément les échos primaires des deux couleurs et d'autre part assure l'absence de signal qui n'est pas lié à la séquence. La même vérification est opérée pour les échos secondaires. Comme précédemment, l'application du champ électrique n'augmente pas l'amplitude des échos mais affine la base des pics. Par ailleurs, la suppression des impulsions initiales a bien pour effet de supprimer les échos secondaires.

Toutes ces vérifications permettent d'assurer la robustesse de la séquence, qu'elle soit à deux couleurs *successives* ou *simultanées*. Ces preuves montrent d'ores et déjà la possibilité d'un stockage optique sur plusieurs fréquences contrôlé par une seule impulsion électrique. Ces fréquences peuvent alors être destinées à différents systèmes, en particulier avec la séquence *successive* grâce à un contrôle temporel approprié de la séparation des impulsions de la séquence, ou être destinées au même système en portant plusieurs informations différentes. Dans la suite de mes travaux, je m'intéresse maintenant à la fidélité de la mémoire. Pour cela, je vais comparer les phases initiales et finales des paquets d'ondes de la mémoire.

5.3.4 Fidélité de l'état quantique

Méthodes

Comme expliqué précédemment, l'instabilité du laser ne permet pas de comparer directement la phase en entrée et en sortie de la mémoire. Avec deux couleurs, il est possible de fixer une différence phase, sachant que la phase totale d'une des couleurs sera toujours aléatoire. À l'aide de nos outils de programmation, une phase Φ relative entre les deux couleurs est fixée en entrée de la mémoire dans l'impulsion à deux couleurs initiales. Cette impulsion contient deux fréquences séparées de 3 MHz. Après la séquence, le champ optique émis par l'échantillon est détecté sur la diode. Pour cette expérience, le signal brut issu de la détection hétérodyne est enregistré à travers le filtre passe bande 27–33 MHz. 200 traces sont enregistrées à un taux de répétition de 10 Hz par l'oscilloscope. Une première moyenne est réalisée par ce dernier en sommant les 200 traces, et fournit une trace moyennée contenant les informations. Une autre façon de procéder est d'analyser chacune

des 200 traces séparément puis de moyenner les propriétés après traitement. Une fois les traces enregistrées, une transformée de Fourier est réalisée et permet de déterminer l'amplitude et la phase du signal. La résolution instrumentale de la transformée de Fourier est limitée à 0,5 MHz, en raison de la durée courte de 2 μ s des impulsions d'excitation.

Dans les expériences à deux couleurs, la différence de phase entre les deux couleurs est fixée initialement. La phase totale d'une couleur peut s'écrire :

$$\phi_1 = \phi_1^{\text{laser}} + \phi_1^{\text{AOM}} \quad (5.18)$$

$$\phi_2 = \phi_1 + \Phi \quad (5.19)$$

Seule la différence de phase Φ est connue, alors que ϕ_1^{laser} est aléatoire et ϕ_1^{AOM} dépend des conditions expérimentales. De la même manière que dans l'étude de la cohérence de spin des nanoparticules de 400 nm (*cf.* 4.3.4), la phase pour un signal à une fréquence donnée sera calculée avec la relation :

$$\theta_{\text{echo}} = \arctan \frac{\text{Im}(\text{TF})}{\text{Re}(\text{TF})} + n\pi \quad (5.20)$$

où $\text{Im}(\text{TF})$ et $\text{Re}(\text{TF})$ sont respectivement la partie imaginaire et la partie réelle de la transformée de Fourier.

Exemple d'une différence de phase de 90 °

Typiquement, un exemple de trace moyennée par l'oscilloscope et une trace sans moyennage sont représentées sur la figure 5.29 pour une différence de phase de 90°. Elles permettent de se rendre compte des difficultés expérimentales.

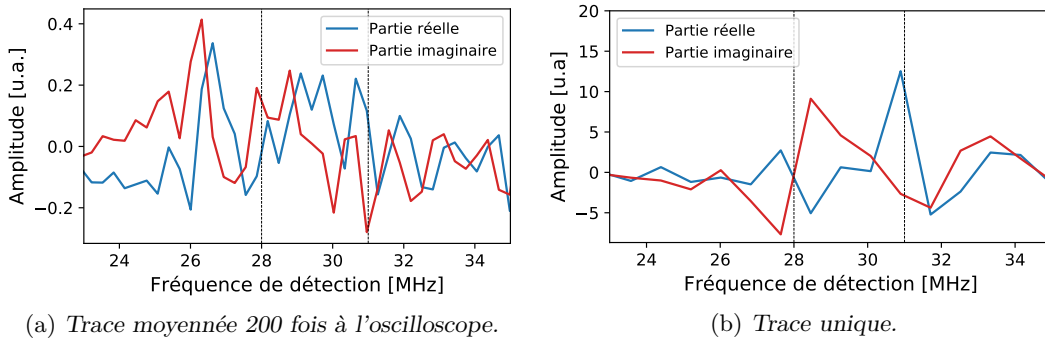


Fig. 5.29 Partie réelles et imaginaires des transformées de Fourier des traces enregistrées par l'oscilloscope dans nos mesures.

En effet, à cause de la phase aléatoire du laser, les phases du signal à une fréquence donnée varient aléatoirement et seule la différence de phase entre les signaux à 28 et 31 MHz est conservée. Les parties réelle et imaginaire à 28 et 31 MHz peuvent alors être positives ou négatives, qui fait que la somme moyennée des 200 traces ne permet pas systématiquement d'augmenter significativement le rapport signal sur bruit de la mesure, du fait de la compensation de certaines traces par d'autres, comme on peut le voir sur la trace figure 5.29a. Théoriquement, pour une moyenne sur un nombre infini de traces, la

partie réelle ou imaginaire totale du signal serait nulle. Dans notre cas, le fait de limiter la moyenne à 200 coups permet d'observer un signal faible avec un rapport signal sur bruit trop important pour garantir la précision du calcul de la différence de phase.

Lorsqu'on regarde individuellement chacune des traces, on se rend compte qu'il existe des cas limites et qu'il est possible de classer chacune des traces selon la valeur de la phase à la fréquence 28 MHz, qui contient la phase aléatoire du système. En se référant à un cercle trigonométrique, on peut classer ces cas selon le quadrant dans lequel se trouve la phase aléatoire ϕ_1 . La deuxième phase est décalée de la valeur Φ fixée par l'expérience. Par exemple, si la phase aléatoire se trouve dans le quadrant du cas 4, la partie réelle change de signe et devient négative et pour la deuxième fréquence, la partie réelle reste positive. Cette différence entre les parties réelles des deux fréquences se retrouve peu importe le cas : le motif est toujours déphasé de la différence fixe de 90° . Les cas sélectionnés regroupent ainsi des parties réelles et imaginaires qui ont la même forme et dont la somme moyennée permet d'augmenter le rapport signal sur bruit et d'augmenter la précision du calcul de la différence de phase. Pour une différence de phase de 90° , quatre cas peuvent être distingués et décrivent complètement le système. Ces cas sont schématisés figure 5.30 selon la valeur de la phase aléatoire ϕ_1 .

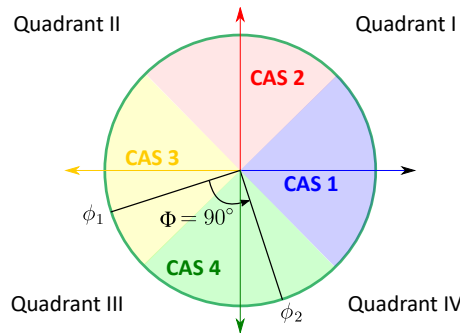


Fig. 5.30 Quatre cas limites peuvent être choisis dans le cas de $\Phi = 90^\circ$.

En modélisant l'onde incidente comme :

$$S(t) = \cos(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + \cos(2\pi\nu_2 t + \phi_2)$$

il est possible de modéliser les résultats de la transformée de Fourier et de déterminer graphiquement les différentes formes des parties réelles et imaginaires. La différence de phase fixée par la relation $\phi_2 = \phi_1 + 90^\circ$ où ϕ_1 est générée aléatoirement entre 0° et 360° . En appliquant le même traitement que pour les données expérimentales, on observe que la forme du signal est bien aléatoire mais qu'il existe des similitudes entre plusieurs séries de données, conformément aux cas décrits plus haut. Les quatre cas simulés sont présentés figure 5.31 dans la colonne de gauche. Dans la suite, pour chacune des traces expérimentales, les parties réelles et imaginaires sont triées selon le motif observé. Les 200 traces sont séparées et moyennées par cas limite, ce qui permet d'obtenir une meilleure mesure de la différence de phase. Avec la méthode précédente, les résultats pour les quatre cas sont donnés figure 5.31 à droite et les valeurs des phases sont données dans le tableau 5.2 qui suit.

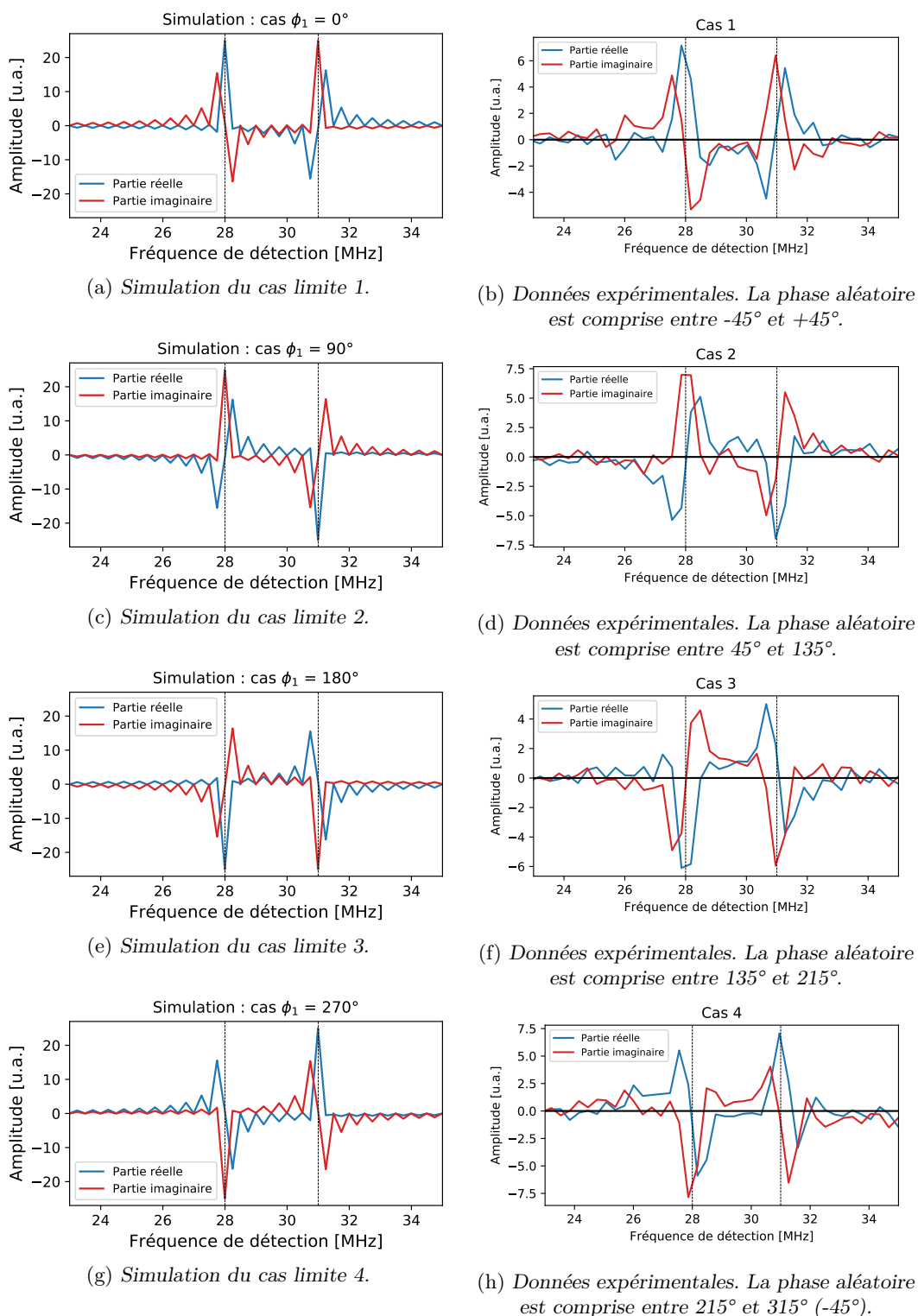


Fig. 5.31 Résultats du tri et comparaison avec la simulation pour une différence de phase de 90° . En pointillés sont indiqués les deux fréquences de détection expérimentales.

TABLE 5.2 – Résultats de l'analyse par tri des phases dans le cas particulier d'une différence de phase de 90° .

Cas du tri	Phase expérimentale ($^\circ$)
1	96
2	88
3	89
4	88

Pour chacun des cas limites, la différence de phase calculée correspond bien à la différence de phase fixée par l'utilisateur en entrée de la mémoire. Les résultats expérimentaux sont en accords avec la phase théorique d'entrée. Ainsi, les moyens expérimentaux mis en oeuvre permettent de vérifier que le protocole est fidèle. Toutefois, il est impossible de déterminer plus précisément les erreurs commises par le protocole sur les phases et de déterminer un écart à la fidélité. De plus, cette méthode introduit un biais de sélection lors du tri des traces, qui peut fausser les résultats. Cette méthode a néanmoins permis de comprendre comment le système se comporte dans le cadre de l'expérience et pourquoi la moyenne directe du signal ne permet pas une étude précise de la fidélité de l'état cohérent.

Généralisation aux autres cas

Comme la différence de phase est théoriquement identique pour toutes les traces, une autre méthode consiste à calculer individuellement chaque différence de phase pour l'ensemble des 200 traces, une fois que le signal est proprement traité. Cette méthode est plus rapide, mais les erreurs commises par le calcul de la phase sont plus grandes, étant donné la faible résolution en fréquence instrumentale et le rapport signal sur bruit bas. La méthode de *zero-padding* (couramment utilisée en imagerie RMN) permet d'augmenter la précision de la FFT et est utilisée afin d'améliorer au mieux la lisibilité et le calcul de la différence de phase. Pour chaque phase fixée par l'utilisateur, 200 traces sont enregistrées et traitées de la façon suivante : chacune des traces est coupée de sorte à éliminer le bruit lié aux bornes de l'impulsion hétérodyne. Puis, un *padding* de 5000 zéros est ajouté à la fin de la trace temporelle enregistrée, afin d'améliorer au mieux la précision de la transformée de Fourier. Un exemple d'amélioration notable du signal par *zero-padding* est montré sur la figure 5.32. Toutefois, malgré une meilleure lisibilité du signal, on constate que le rapport signal sur bruit est faible et que les signaux à 28 et 31 MHz ne sont pas correctement résolus.

Chaque phase est calculée avec la formule 5.20 sur les deux points fixes s'approchant le plus des valeurs de fréquences hétérodynes ν_{28} MHz et ν_{31} MHz puis la différence de phase est simplement donnée par $\phi = \phi_{31 \text{ MHz}} - \phi_{28 \text{ MHz}}$. Les phases sont calculées à 2π près et sont représentées en coordonnées polaires sur la figure 5.33. L'axe radial représente le numéro de la trace correspondant à la phase calculée. Par souci de lisibilité, cet axe a été masqué. Un trait noir représente la moyenne des différences de phase sur l'ensemble des 200 traces associées pour une différence de phase théorique donnée. Les valeurs des phases théoriques et expérimentales sont résumées dans le tableau 5.3.

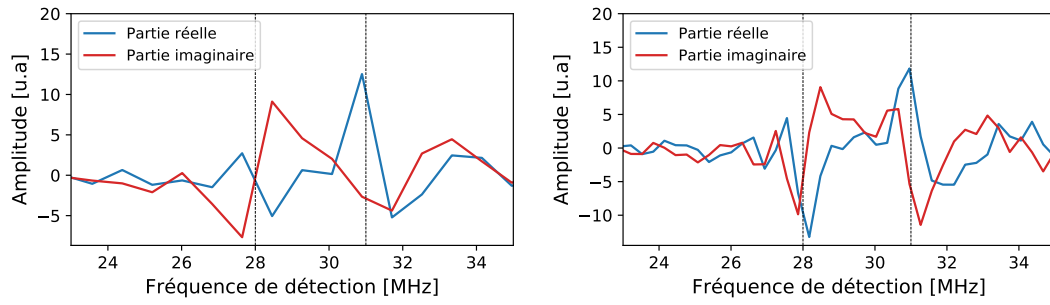


Fig. 5.32 Illustration de la méthode de zero-padding et de la limitation de la résolution instrumentale.

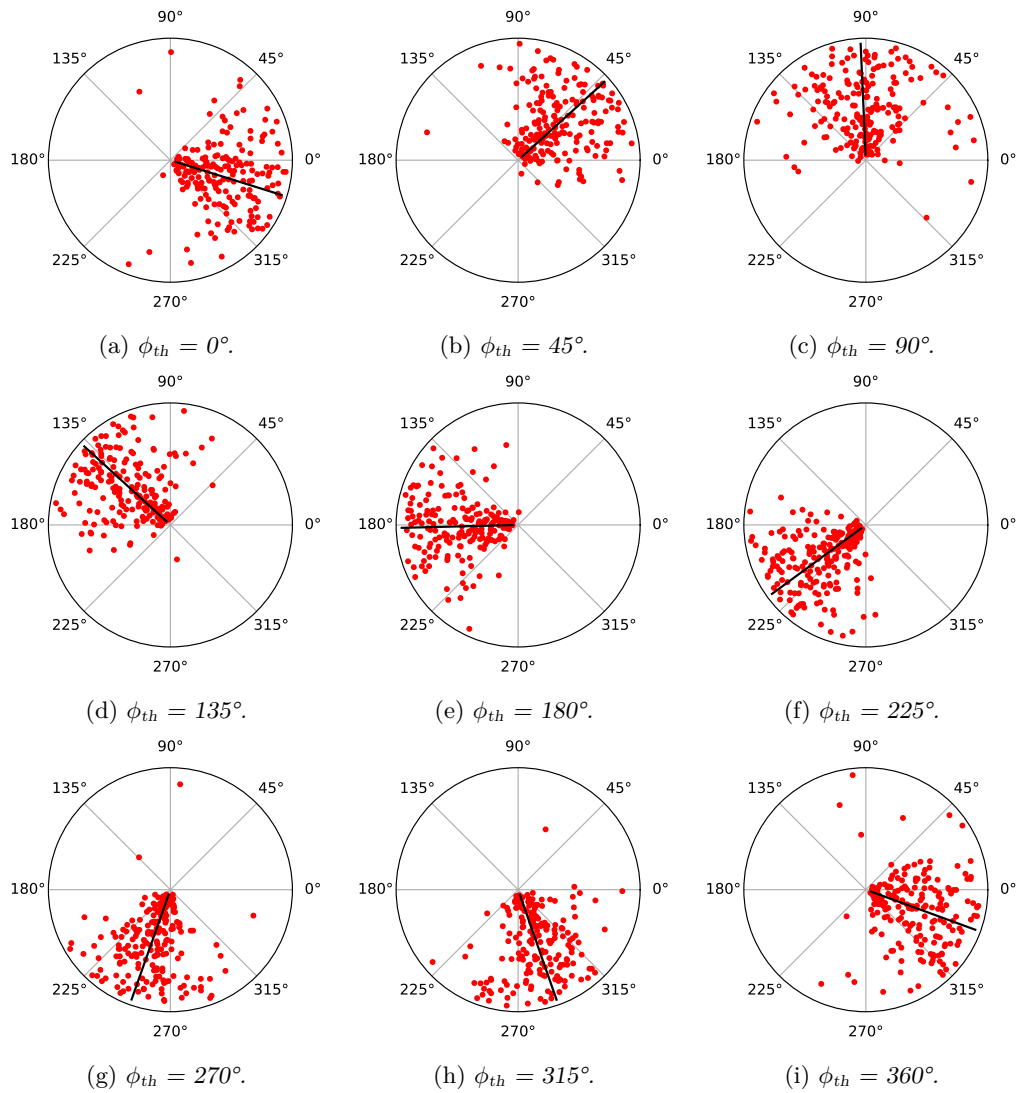


Fig. 5.33 Ensemble des résultats de phase sur la séquence à deux couleurs simultanées.

TABLE 5.3 – Comparaison entre phase donnée dans l'expérience et phase calculée à partir du signal.

Phase théorique (°)	Phase expérimentale moyenne (°)
0	-17 ± 31
45	42 ± 33
90	92 ± 37
135	137 ± 30
180	181 ± 25
225	216 ± 23
270	250 ± 27
315	289 ± 30
360	340 ± 33

D'une manière générale, les phases concordent en entrée et en sortie de la mémoire SEMM, démontrant comme précédemment que le protocole est fidèle. Un offset d'environ 20° se retrouve dans certains cas, qui peut être dû au montage optique de détection. La distribution des angles pour chaque différence de phase suit une loi normale qui permet d'estimer l'écart-type pour une différence de phase d'entrée donnée. Les écarts à la phase théorique s'expliquent principalement par la résolution du système de détection qui ne permet pas de résoudre exactement les signaux correspondant aux échos à différentes fréquences (cf. figure 5.32b). Augmenter la lisibilité de la transformée de Fourier permet de compenser légèrement ce problème lors du traitement sans le résoudre. Le faible signal détecté expérimentalement en sortie de la mémoire SEMM ne permet pas par ailleurs d'augmenter la longueur temporelle des impulsions pour augmenter la résolution de la transformée de Fourier ; une séquence plus longue avec le temps de cohérence court de 5 μ s diminuerait encore plus le signal et empêcherait une détection efficace.

En revanche, on sait que la fidélité des impulsions optiques ne rentre pas en jeu dans le calcul de phase, puisqu'on réalise une post-sélection cohérente spatiale de la mémoire par détection hétérodyne [73] en mesurant uniquement l'état cohérent qui est émis. Comme l'émission de l'état est conditionnée par la fidélité des impulsions, la phase de l'état cohérent émis ne peut pas être brouillée par le bruit de phase des impulsions optiques [285]. Ainsi, en travaillant sur la précision de la détection et la stabilité du montage optique, on peut mettre en place un protocole haute fidélité sur des nanomatériaux, comme ce qui a été démontré précédemment pour une transition de spin sur $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$.

Conclusion

Le protocole SEMM a donc été implémenté, mis en place et sa viabilité a été testé sur l'échantillon de poudre de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de 100 nm de diamètre. À ce jour, c'est la première démonstration d'un protocole de stockage cohérent de la lumière dans un nanomatériau. Cette étude a permis de montrer que le multiplexage en fréquence sur la mémoire est possible, et est limité dans notre cas par l'efficacité des AOMs utilisés dans l'expérience. Dans l'absolu, ce multiplexage a permis de mettre en œuvre une expérience de vérification de la fidélité des états cohérents à l'aide d'une séquence SEMM à deux couleurs *simultanées*. Les analyses par transformée de Fourier du signal ont montré que la phase de l'impulsion

initiale se conserve à travers le protocole de mémoire, permettant ainsi de vérifier que ce dernier est haute fidélité. Des expériences à l'échelle du photon unique doivent être conduites pour démontrer le caractère quantique de la mémoire, qui n'est que théorique dans notre cas.

Cette étude ouvre la voie à l'implémentation de nouveaux protocoles de mémoires sur des nanomatériaux, qui permettent un couplage plus efficace des systèmes quantiques.

5.4 Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre a été de démontrer une fonctionnalité quantique des nanoparticules étudiées tout au long de cette thèse. Après avoir réalisé la caractérisation spectroscopique des particules dans le chapitre 3, celles-ci ont été employées pour la démonstration d'un protocole de mémoire quantique. Cette fonctionnalité est indispensable à la mise en place des futurs réseaux quantiques, et est donc une fonctionnalité de choix qui fait partie des objectifs de développement des nanoparticules dopées terres rares. Ce protocole, appelé SEMM, utilise l'effet Stark dans un milieu centrosymétrique pour moduler un écho de photons jusqu'à son annulation et le récupérer à l'aide de l'application d'un champ électrique. Il permet de conserver une impulsion lumineuse pendant un temps donné et de la récupérer à la demande.

Préliminairement, l'effet Stark a été étudié dans une céramique transparente en tant que matériau de référence. Les travaux antérieurs à cette thèse ont mis en avant une hypothèse selon laquelle une source de décohérence majeure dans les nanostructures provenait du bruit électrique à la surface des matériaux. Cette hypothèse, déjà discutée au chapitre 2 avec le traitement plasma, a été testée en mettant en place des champs électriques visant à contrôler ce bruit. L'absence de modification de l'écho dans la céramique avec ces champs a montré qu'il n'était pas possible de contrôler ce bruit de cette manière. Par ailleurs, le coefficient Stark de ce matériau a été déterminé à $30 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$. Un travail similaire a été réalisé sur les nanoparticules de diamètre moyen de 100 nm ; l'effet Stark y a été plus extensivement étudié, et il a été montré que cet effet ne montrait pas de non-linéarité et permettait le multiplexage, une propriété indispensable pour la réalisation d'une mémoire quantique. Comme pour la céramique, le coefficient Stark a été déterminé et évalué à $50 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$, une valeur plus élevée que pour la céramique qui montre la plus grande porosité du matériau.

La démonstration du protocole SEMM s'est faite d'une part en vérifiant l'annulation des échos primaires et stimulés dans la séquence optique d'excitation et d'autre part en vérifiant la fidélité de l'état cohérent final. Cette fidélité est intrinsèque au protocole SEMM en raison de la post-sélection effectuée par la détection en sortie de la mémoire : seul un état cohérent fidèle peut être émis en sortie de la mémoire. Néanmoins, les expériences de vérification de la fidélité du protocole en utilisant un schéma à deux couleurs permettent dans le cadre d'un protocole inconnu de vérifier efficacement la fidélité et d'estimer le bruit de phase résiduel de l'expérience. Le protocole SEMM démontré dans cette thèse sur les nanoparticules permet de détecter des signaux avec une faible efficacité jusqu'à 40 μs , un temps qui est à ce jour le plus long jamais observé dans un système nanométrique à base de cristaux dopés terres rares.

L'étape suivante dans l'étude de ce protocole est la démonstration de son fonctionnement à l'échelle du photon unique, qui permettra alors de parler véritablement de mémoire quantique. Si on réduit la taille du paquet de photons constituant l'impulsion optique initiale à un photon, obtient-on le même photon en sortie de la mémoire ? Cette vérification n'est toutefois pas réalisable avec ce qui a été présenté précédemment, étant donné la faible efficacité de la mémoire et l'imperfection des impulsions optiques π liée à la diffusion de la lumière par l'échantillon sous forme de poudre. Le signal serait alors dominé par un bruit de fluorescence ou de détection. En revanche, avec les récentes avancées dans le domaine des micro-cavités optiques, là où la petite taille des nanoparticules est nécessaire, il sera possible d'étudier une particule unique dans une cavité et ainsi d'une part augmenter l'absorption du matériau et donc l'efficacité de la mémoire et d'autre part de s'affranchir de la diffusion de la lumière et de l'imperfection des impulsions optiques π . Une étude récente sur ce type de cavité [64], ainsi que les avancées proposées dans le chapitre 1 sont encourageantes pour la démonstration d'une mémoire quantique.

Points-clés

- Le bruit électrique dans la céramique transparente ne peut pas être contrôlé ; le coefficient Stark est de $30 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$.
- L'effet Stark dans les nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ est linéaire en champ et en temps, ne dépend pas de la fréquence (permet le multiplexage) et le coefficient vaut $50 \text{ kHz} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}$.
- Le protocole SEMM consiste à annuler un écho de photons à l'aide de l'effet Stark dans un milieu centrosymétrique, puis à le récupérer en inversant le processus.
- Le protocole SEMM a été démontré sur un ensemble de nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de diamètre moyen 100 nm ; il est fidèle, permet le multiplexage (démonstration à deux couleurs).
- Le temps de stockage est estimé à 5 μs et un écho peut être détecté jusqu'à 40 μs .

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse s'inscrit dans une dynamique globale de développement de nouveaux matériaux pour les technologies optiques quantiques. Les cristaux dopés aux terres rares sont un système performant à l'échelle macroscopique et sont en plein essor à l'échelle nanométrique. Ils répondent à un besoin de couplage efficace avec la lumière, mais aussi avec d'autres systèmes. À terme, l'utilisation de tels cristaux nanométriques permettraient de dépasser les limitations rencontrées actuellement dans les matériaux massifs. Ainsi, l'objectif de cette thèse a été d'étudier un ensemble de particules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ à l'échelle nanométrique depuis la synthèse du matériau jusqu'à son utilisation dans un protocole quantique, afin de comprendre la relation structure – propriétés et de valoriser les propriétés de ces cristaux.

Premièrement, l'étude des conditions de synthèse des nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a permis de développer des stratégies de réduction en taille jusqu'à pouvoir obtenir des ensembles de nanocristaux uniques dispersés. À partir de la méthode de synthèse par précipitation homogène, des nanoparticules dont le diamètre moyen atteint 60 nm ont pu être synthétisées, notamment grâce à l'utilisation de surfactants. L'étude du recuit haute température sur des particules de taille moyenne inférieure à 100 nm a permis de montrer la prévalence de l'agrégation des particules à haute température. Il est nécessaire de fractionner ce recuit en étapes courtes et basse température afin de faire croître les cristallites et de limiter l'agrégation. Un tel procédé permet par exemple d'obtenir des particules monocristallines. Le procédé de gravure chimique mis en œuvre dans le premier chapitre permet par ailleurs de diminuer la taille des nanoparticules en contrôlant la température de gravure et le temps. Le mécanisme favorisant le détachement de grains puis leur dissolution rapide permet d'envisager l'utilisation de la gravure chimique comme méthode pour obtenir des particules constituées de quelques cristallites, en plus de la réduction en taille.

Pivot de cette thèse, le traitement par plasma d'oxygène est l'un des rares procédés qui a permis d'augmenter significativement le temps de cohérence dans les nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Son utilisation dans l'étude des particules de taille inférieure à 100 nm a permis de montrer que les procédés présentés dans le chapitre 1, au delà du recuit lui-même, ne modifient pas ou peu les propriétés de cohérence optique. Son étude plus approfondie par caractérisation spectroscopique a permis de démontrer que la surface des nanoparticules ne jouait pas un rôle majeur dans le déphasage optique observé, contrairement à ce qui avait été supposé dans des travaux précédents. Cette étude a notamment révélé que l'augmentation du temps de cohérence dans les matériaux était liée à une diffusion plus importante d'oxygène dans la matrice cristalline et était corrélée à une réorganisation des défauts ponctuels de l'oxyde d'yttrium, par compensation des lacunes d'oxygène ou par augmentation de la concentration en oxygènes interstitiels. Des réductions de largeurs

homogènes jusqu'à 110 kHz ont pu être observées pour un échantillon, tout en conservant les propriétés morphologiques des particules, et les propriétés optiques classiques.

La spectroscopie optique cohérente des nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a mis en évidence des différences majeures dans les propriétés de cohérence du matériau, avant et après traitement plasma. La cohérence optique à cette échelle n'est pas dominée par des processus magnétiques. Le traitement plasma diminue principalement l'influence des défauts de type TLS, dont les fluctuations augmentent moins vite avec la température que dans le même échantillon sans traitement. L'étude de la diffusion spectrale a par ailleurs mis en évidence une source rapide de déphasage dans les nanoparticule, qui peut être ralentie avec le traitement plasma. Ce chapitre a aussi permis de montrer que la limite fondamentale du système n'est pas atteinte : il devrait être possible de réduire encore la largeur homogène de nos matériaux en identifiant plus précisément les phénomènes responsables de cet élargissement. L'influence importante des lacunes d'oxygène sur la cohérence optique du matériau avait déjà été pointée dans d'autres études [74], et l'étude du traitement plasma a pu le confirmer.

Les transitions de spin nucléaire dans les nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ont aussi été étudiées et ont montré les temps de cohérence les plus longs jamais mesurés pour un nanomatériau et des spins contrôlables optiquement. Un temps de cohérence de 1,3 ms a pu être mesuré dans un ensemble de particules de 400 nm et de 150 nm de diamètre en moyenne. Les processus électriques de déphasage mis en évidence par spectroscopie optique ne semblent pas avoir d'effets majoritaires sur la largeur homogène de spin. L'application d'un champ magnétique faible permet en revanche de réduire significativement les interactions dipôle-dipôle entre les ions europium et les défauts cristallins, qui a pour conséquence d'augmenter le temps de cohérence à 3 ms pour un champ magnétique de 9 mT. L'utilisation d'une séquence de découplage dynamique de type CPMG permet de compenser une partie du déphasage et permet d'atteindre des temps de cohérence de 8 ms. Par ailleurs, la fidélité de cette séquence permet de l'utiliser dans d'autres protocoles quantiques, comme les protocoles de mémoire.

Les bonnes propriétés de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ à l'échelle nanométrique, d'un point de vue optique ou de spin, permettent d'envisager son utilisation dans des protocoles de mémoire quantique tels que la mémoire à modulation Stark d'écho. Ce protocole utilise la symétrie cristalline de l'oxyde d'yttrium pour créer un effet Stark qui va séparer l'ensemble des ions europium en deux groupes, avec des élargissements en fréquence opposés. Il est alors possible d'empêcher l'émission cohérente de lumière d'un tel ensemble en jouant sur l'intensité et la durée du champ électrique appliqué pour produire l'effet Stark. Ce phénomène a été démontré sur une céramique transparente de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ainsi que sur les nanoparticules de 100 nm de diamètre en moyenne, traitées par plasma d'oxygène dans le chapitre 2 et étudiées optiquement dans le chapitre 3. Cette étude a pu confirmer la sensibilité de la transition optique aux phénomènes électriques, qui avait été observée dans ces mêmes chapitres. L'utilisation de la modulation Stark d'écho dans une séquence de mémoire optique à double rephasage permet alors de proposer un protocole de mémoire cohérent, à la demande et à l'échelle nanométrique. Ce protocole permet le multiplexage en fréquence de l'information quantique et permet de stocker optiquement l'information jusqu'à 40 μs

avec les matériaux actuels. Les résultats du chapitre 5, associés à ceux du chapitre 4 permettent enfin d'envisager la mise en place d'une mémoire quantique avec stockage dans les états hyperfins, qui bénéficient de temps de cohérence de spin longs et ouvriraient la voie à des avancées importantes dans le domaine du stockage de l'information quantique à l'échelle nanométrique.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Le couplage des différentes méthodes de réduction en taille des nanoparticules permet d'imaginer des méthodes plus complexes qui donneraient des matériaux dont la taille typique est inférieure à 50 nm, avec de bonnes propriétés optiques. De tels matériaux représentent un atout majeur pour le développement des applications où les nanoparticules et les micro-cavités optiques sont couplées. On peut par ailleurs envisager la démonstration d'un protocole de mémoire quantique à l'échelle d'une particule unique, suite aux résultats énoncés au chapitre 5.

Parmi ces perspectives, il est nécessaire de continuer l'étude du traitement plasma, dont cette thèse n'a fait que toucher du doigt les effets principaux. Les phénomènes impliqués dans la réduction de la largeur homogène optique sont complexes et des études théoriques sur la réorganisation des défauts ponctuels permettraient une meilleure compréhension des phénomènes structuraux à l'œuvre dans les nanoparticules. L'étude expérimentale d'autres paramètres du traitement plasma, comme la puissance utilisée pour produire le plasma, ou l'application à d'autres matériaux dopés terres rares est à envisager. Ainsi, il serait possible d'optimiser encore plus ce traitement et de parvenir à des largeurs homogènes encore plus étroites.

Concernant la spectroscopie cohérente sur les particules de 100 nm, les résultats conjoints des chapitres 3 et 4 permettent d'imaginer l'étude approfondie de la transition hyperfine de l'euporium dans les particules. La détermination des phénomènes de déphasage majeurs de la transition hyperfine est un autre pas vers l'optimisation du matériau pour les technologies optiques quantiques.

Plus globalement, les travaux de cette thèse s'inscrivent dans une démarche d'étude approfondie de matériaux. Ils ont permis de donner des directions d'amélioration des procédés ou de synthèse, en regard de l'augmentation du temps de cohérence. Il est d'abord possible d'optimiser la méthode de gravure chimique afin d'affiner le contrôle en taille des nanoparticules. L'étude du traitement plasma et de la spectroscopie optique des nanoparticules pointe aussi vers une optimisation du matériau en utilisant des procédés capables de compenser les effets de certains défauts ponctuels. La spectroscopie de spin permet de déterminer l'influence des impuretés magnétiques, et de travailler sur de tels défauts qui sont une source majeure de décohérence nucléaire dans les nanoparticules. Enfin, l'optimisation de la mémoire SEMM permettrait de démontrer à terme une mémoire quantique sur un ensemble de particules ou une particule unique, qui serait efficace, à l'échelle du photon unique, permettrait le multiplexage et posséderait des temps de stockage long de l'ordre de la milliseconde. Ceci serait notamment rendu possible par transfert de la cohérence optique vers les transitions de spin. De tels systèmes sont prometteurs dans l'émergence et le développement de nouvelles technologies optiques quantiques.

Annexe A

Méthodes expérimentales de spectroscopie haute résolution

Les informations techniques liées aux expériences de spectroscopies optiques sont rassemblées dans cette annexe.

A.1 Montage laser et séquences optiques

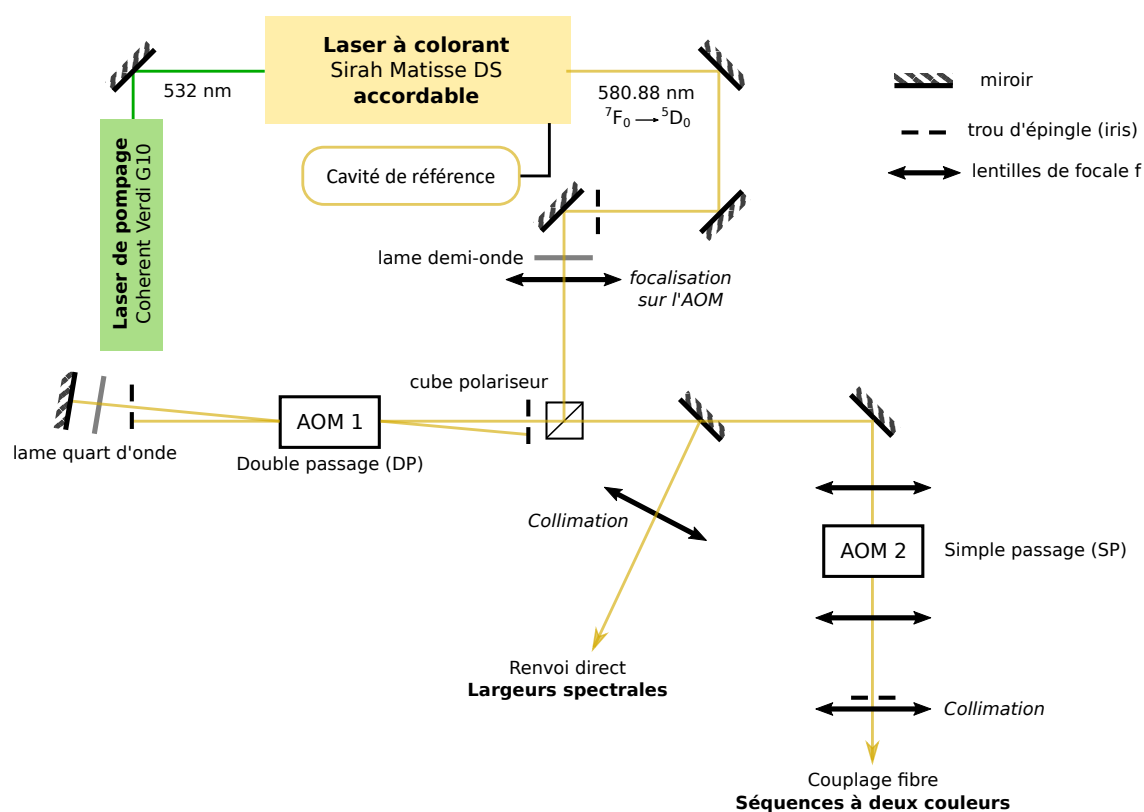


Fig. A.1 Schéma du montage optique laser qui permet de créer les séquences d'écho de photons et les séquences optiques à deux couleurs.

Dans les expériences de spectroscopie, l'excitation du système se fait par la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'euprômium dans Y_2O_3 à l'aide d'un laser à colorant CW (*Continuous wave*, continu) accordable en anneau Sirah Matisse DS à $\lambda = 580,882\text{ nm}$ dans le vide ($516\,099\text{ GHz}$). Il est pompé par un laser Coherent Verdi G10 avec 4 à 6 W de puissance de pompage. Une cavité de référence permet de verrouiller la fréquence du laser. Le laser possède une largeur instantanée d'environ 150 à 300 kHz selon l'optimisation de la cavité

en anneau. Cette largeur est due aux fluctuations de la fréquence du laser (*jitter*). Ce dernier subit aussi un *drift* en fréquence, essentiellement à la dérive de la cavité de référence à cause des fluctuations thermiques.

Le faisceau laser est manipulé à l'aide de modulateurs acousto-optiques (*Acousto-optic modulator*, AOM), qui permettent de créer des séquences optiques temporelles. Le premier AOM est un AA optoelectronic MT200-BA0,5-VIS de fréquence centrale 200 MHz, qualifié de « double passage », puisque le faisceau laser passe dans l'AOM en faisant un aller-retour à différentes fréquences. L'AOM est relié à un générateur de fonction arbitraire (*Arbitrary waveform generator*, AWG) Agilent N8242A avec un taux d'échantillonnage de $625 \text{ MS} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce générateur est piloté par des programmes Matlab qui permettent de créer les séquences optiques. Le deuxième AOM est un AA optoelectronic MT110-B50A1-VIS qualifié de « simple passage », et de fréquence centrale 110 MHz. Cet AOM est utilisé pour créer une deuxième couleur dans les séquences optiques, pour générer deux couleurs simultanément.

Un miroir à bascule permet de choisir un canal du montage laser. Pour les mesures simples de largeurs spectrales réalisées dans tous les chapitres de cette thèse, le faisceau est renvoyé directement vers l'échantillon, après le double passage dans le premier AOM. Ceci permet d'obtenir des puissances d'excitation jusqu'à 450 mW. Pour les mesures nécessitant deux couleurs (excitation Raman pour la spectroscopie de spin, cf. 4.1.2 et mesure de multiplexage dans le protocole SEMM, cf. 5.3.3), le faisceau traverse le deuxième AOM, et les deux couleurs sont couplées dans une fibre optique monomode, qui permet un recouvrement spatial des faisceaux. Cette manipulation ne permet pas d'aller au delà de 200 mW de puissance d'excitation.

A.2 Largeurs spectrales et détection hétérodyne

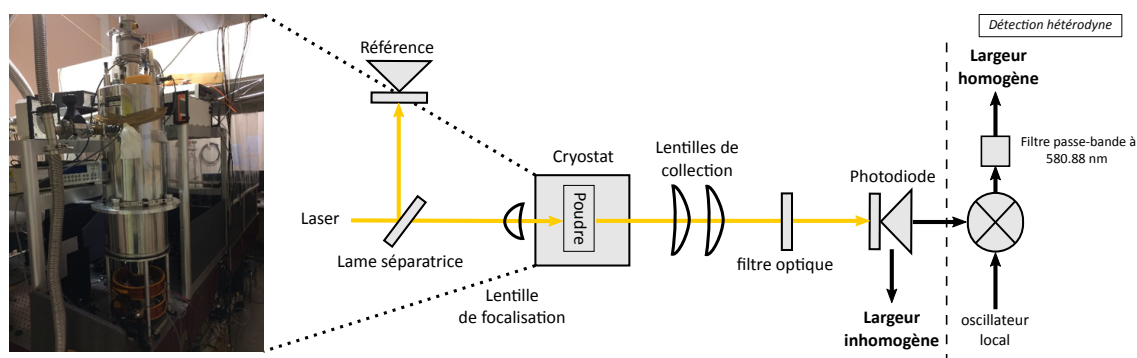


Fig. A.2 Schéma du montage optique pour les mesures de largeur inhomogène et homogène. Une photographie du cryostat est présentée à gauche.

Le faisceau émergent du montage laser est focalisé sur l'échantillon avec une lentille de focale 75 mm. Les largeurs homogènes et inhomogènes sont mesurées sur les échantillons sous forme de poudre placés dans un cryostat à bain Janis SVT-200 et maintenus dans le trou d'un porte-échantillon en laiton, entre deux plaques de verre. Dans ce cryostat, la

température peut descendre jusqu'à 1,3 K. Elle est réglée soit par contrôle de la pression et du flux d'hélium liquide dans le cryostat, soit en utilisant une chaufferette. La température est détectée par un capteur Lakeshore DT-670 attaché au porte échantillon avec une graisse qui permet une conduction de la chaleur à basse température. Les mesures se font en transmission. La détection du signal se fait par collection de la lumière diffusée par la poudre à l'aide de deux lentilles larges de focale respective 150 et 200 mm.

La largeur inhomogène Γ_{inh} est mesurée à basse température (environ 10 K) en enregistrant l'émission de fluorescence des ions europium depuis le niveau excité 5D_0 tout en balayant une plage courte de fréquences dans la transition optique $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ à l'aide du laser à colorant. Un filtre interférentiel passe-bas de longueur d'onde de coupure de 600 nm est placé devant une photodiode avalanche APD Thorlabs 110 A/M pour ne garder que la fluorescence. Cette méthode d'enregistrement en excitation permet d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit et des résultats plus précis. Comme les défauts dans Y_2O_3 sont majoritairement ponctuels, un modèle lorentzien de largeur de raie est ajusté aux données [32] :

$$L(x) = \frac{A}{\pi} \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)}{(x - x_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (\text{A.1})$$

Cette équation donne accès à la largeur à mi-hauteur Γ , qu'on identifie à la largeur inhomogène de la transition.

La largeur homogène du système est calculée à partir du temps de cohérence T_2 , mesuré par écho de photons à deux impulsions. Le montage expérimental est sensiblement identique à celui de la mesure de la largeur inhomogène, à l'exception du filtre placé devant le détecteur, qui permet alors de couper l'émission de fluorescence et de ne conserver que la lumière cohérente à 580,882 nm. Dans ce genre d'expérience, la température peut être amenée à varier. La mesure se fait par détection hétérodyne. L'oscillateur local est la source laser passant à travers l'échantillon de façon à assurer une cohérence spatiale avec l'écho. Une impulsion décalée d'une fréquence arbitraire comprise entre 27 et 33 MHz (bornes du filtre passe-bande utilisé en détection) et de faible intensité comparée à la séquence optique d'écho de photons permet de sonder l'échantillon. Le signal est détecté par une photodiode avalanche APD Thorlabs 110 A/M, qui détecte le battement entre l'émission cohérente à 580.882 nm et l'impulsion de détection hétérodyne. Une transformée de Fourier réalisée à l'oscilloscope permet d'accéder à l'amplitude du signal. Elle permet ainsi de mesurer l'amplitude de l'écho de photons. Par échantillonnage du délai optique, on peut reconstruire :

$$A(\tau) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (\text{A.2})$$

et mesurer ainsi le temps de cohérence T_2 . Avec la relation $\Gamma_{\text{hom}} = (\pi T_2)^{-1}$, on peut calculer la largeur homogène.

A.3 Séquences électriques

Dans le chapitre 5, des mesures sont réalisées en appliquant un signal de tension aux bornes d'un condensateur. Il permet de créer un champ électrique dans un échantillon de

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Un générateur de fonction permet d'appliquer différentes formes de signaux. Il est piloté par le générateur arbitraire de fonction, qui déclenche son fonctionnement et permet la création d'impulsions de tension. Les marqueurs du générateur sont gérés par les programmes Matlab. Il fournit une tension alternative de fréquence variant entre 1 kHz et 20 MHz. L'amplitude absolue du signal est de 5 V, correspondant à une amplitude pic à pic de 10 V pour une charge ohmique de 50Ω et est doublée lorsque l'impédance est de $1 \text{ M}\Omega$. Pour aller plus haut en champ électrique, un amplificateur de tension TREk 601C est utilisé et permet d'obtenir des tensions allant jusqu'à 200 V pic à pic pour des fréquences limitées à 100 kHz. Du fait de cette limitation, l'amplificateur ne sera utilisé que dans le cas précis d'une tension constante appliquée au système.

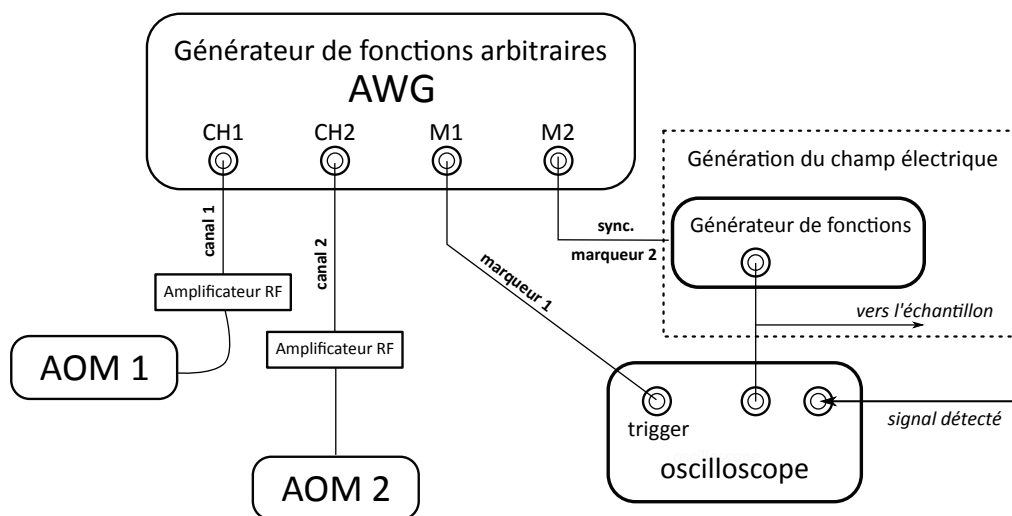


Fig. A.3 Schéma du montage électronique utilisé pour les expériences par effet Stark et la mémoire SEMM dans la section 5.3. Les marqueurs 1 et 2 permettent respectivement de synchroniser le déclenchement de l'oscilloscope et la génération de l'impulsion électrique avec la séquence optique

Bibliographie

- [1] L. K. GROVER; « A fast quantum mechanical algorithm for database search »; arXiv e-prints quant-ph/9605043 (1996); [quant-ph/9605043](#). 6
- [2] CEA & L. SORCIER; « Comment fonctionne un ordinateur quantique? »; (2019); URL <http://www.cea.fr/multimedia/Pages/videos/culture-scientifique/technologies/ordinateur-quantique-animation.aspx>; en ligne; accès le 24 juin 2019. 6
- [3] P. W. SHOR; « Algorithms for quantum computation : discrete logarithms and factoring »; dans « Proceedings 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science », p. 124–134 (1994); URL <http://dx.doi.org/10.1109/SFCS.1994.365700>. 6
- [4] A. CHAILLOUX; « L’algorithme quantique de Shor »; (2018); URL <https://interstices.info/lalgorithme-quantique-de-shor/>; [En ligne; Page disponible le 17-juillet-2019]. 7
- [5] D. BECKMAN, A. N. CHARI, S. DEVABHAKTUNI & J. PRESKILL; « Efficient networks for quantum factoring »; *Phys. Rev. A* **54**, p. 1034–1063 (1996); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.54.1034>. 7
- [6] C. H. BENNETT & G. BRASSARD; « Quantum cryptography : Public key distribution and coin tossing »; *Theoretical Computer Science* **560**, p. 7 – 11 (2014); ISSN 0304-3975; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tcs.2014.05.025>; theoretical Aspects of Quantum Cryptography – celebrating 30 years of BB84. 7
- [7] H. J. KIMBLE; « The quantum internet »; *Nature* **453**, p. 1023 EP – (2008); URL <https://doi.org/10.1038/nature07127>. 7
- [8] H.-J. BRIEGEL, W. DÜR, J. I. CIRAC & P. ZOLLER; « Quantum Repeaters : The Role of Imperfect Local Operations in Quantum Communication »; *Phys. Rev. Lett.* **81**, p. 5932–5935 (1998); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.5932>. 7
- [9] M. H. DEVORET & R. J. SCHOELKOPF; « Superconducting Circuits for Quantum Information : An Outlook »; *Science* **339**, p. 1169–1174 (2013); ISSN 0036-8075; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1231930>; <https://science.sciencemag.org/content/339/6124/1169.full.pdf>. 7
- [10] T. E. NORTHUP & R. BLATT; « Quantum information transfer using photons »; *Nature Photonics* **8**, p. 356 EP – (2014); URL <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.53>; review Article. 7, 163
- [11] R. M. MACFARLANE; « High-resolution laser spectroscopy of rare-earth doped insulators : a personal perspective »; *Journal of Luminescence* **100**, p. 1 – 20 (2002); ISSN 0022-2313; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00450-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00450-7). 7, 12
- [12] P. GOLDNER, A. FERRIER & O. GUILLOT-NOËL; « Chapter 267 - Rare Earth-Doped Crystals for Quantum Information Processing »; p. 1 – 78 (Elsevier) (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63260-9.00267-4>. 7, 8, 160, 186

-
- [13] M. ZHONG, M. P. HEDGES, R. L. AHLEFELDT, J. G. BARTHOLOMEW, S. E. BEAVAN, S. M. WITTIG, J. J. LONGDELL & M. J. SELLARS; « Optically addressable nuclear spins in a solid with a six-hour coherence time »; *Nature* **517**, p. 177 EP – (2015); URL <https://doi.org/10.1038/nature14025>. 8, 11, 129, 145, 156, 163
- [14] N. TIMONEY, B. LAURITZEN, I. USMANI, M. AFZELIUS & N. GISIN; « Atomic frequency comb memory with spin-wave storage in $^{153}\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ »; *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **45**, p. 124 001 (2012); URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/45/12/124001>. 8
- [15] P. JOBEZ, C. LAPLANE, N. TIMONEY, N. GISIN, A. FERRIER, P. GOLDNER & M. AFZELIUS; « Coherent Spin Control at the Quantum Level in an Ensemble-Based Optical Memory »; *Phys. Rev. Lett.* **114**, p. 230 502 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.230502>. 8
- [16] D. RIELÄNDER, K. KUTLUER, P. M. LEDINGHAM, M. GÜNDOĞAN, J. FEKETE, M. MAZZERA & H. DE RIEDMATTEN; « Quantum Storage of Heralded Single Photons in a Praseodymium-Doped Crystal »; *Phys. Rev. Lett.* **112**, p. 040 504 (2014); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.040504>. 8
- [17] J. J. LONGDELL, E. FRAVAL, M. J. SELLARS & N. B. MANSON; « Stopped Light with Storage Times Greater than One Second Using Electromagnetically Induced Transparency in a Solid »; *Phys. Rev. Lett.* **95**, p. 063 601 (2005); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.063601>. 8, 129, 165
- [18] M. NILSSON & S. KRÖLL; « Solid state quantum memory using complete absorption and re-emission of photons by tailored and externally controlled inhomogeneous absorption profiles »; *Optics Communications* **247**, p. 393 – 403 (2005); ISSN 0030-4018; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2004.11.077>. 8, 165, 172
- [19] M. SABOONI, Q. LI, S. KRÖLL & L. RIPPE; « Efficient Quantum Memory Using a Weakly Absorbing Sample »; *Phys. Rev. Lett.* **110**, p. 133 604 (2013); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.133604>. 8
- [20] M. LOVRIĆ, D. SUTER, A. FERRIER & P. GOLDNER; « Faithful Solid State Optical Memory with Dynamically Decoupled Spin Wave Storage »; *Phys. Rev. Lett.* **111**, p. 020 503 (2013); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.020503>. 8, 132, 138, 146, 152, 191
- [21] C. THIEL, T. BÖTTGER & R. CONE; « Rare-earth-doped materials for applications in quantum information storage and signal processing »; *Journal of Luminescence* **131**, p. 353 – 361 (2011); ISSN 0022-2313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.12.015>; selected papers from DPC'10. 8, 11
- [22] F. BUSSIÈRES, C. CLAUSEN, A. TIRANOV, B. KORZH, V. B. VERMA, S. W. NAM, F. MARSILI, A. FERRIER, P. GOLDNER, H. HERRMANN, C. SILBERHORN, W. SOHLER, M. AFZELIUS & N. GISIN; « Quantum teleportation from a telecom-wavelength photon to a solid-state quantum memory »; *Nature Photonics* **8**, p. 775 EP – (2014); URL <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.215>. 8, 130, 166
- [23] C. CLAUSEN, I. USMANI, F. BUSSIÈRES, N. SANGOUARD, M. AFZELIUS, H. DE RIEDMATTEN & N. GISIN; « Quantum storage of photonic entanglement in a crystal »; *Nature* **469**, p. 508 EP – (2011); URL <https://doi.org/10.1038/nature09662>. 8

-
- [24] G. WOLFOWICZ, H. MAIER-FLAIG, R. MARINO, A. FERRIER, H. VEZIN, J. J. L. MORTON & P. GOLDNER; « Coherent Storage of Microwave Excitations in Rare-Earth Nuclear Spins »; *Phys. Rev. Lett.* **114**, p. 170 503 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.170503>. 8, 130
- [25] J. J. LONGDELL, M. J. SELLARS & N. B. MANSON; « Demonstration of Conditional Quantum Phase Shift Between Ions in a Solid »; *Phys. Rev. Lett.* **93**, p. 130 503 (2004); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.130503>. 8
- [26] L. RIPPE, B. JULSGAARD, A. WALTHER, Y. YING & S. KRÖLL; « Experimental quantum-state tomography of a solid-state qubit »; *Phys. Rev. A* **77**, p. 022 307 (2008); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.77.022307>. 8
- [27] G. LIU; *Electronic Energy Level Structure*; p. 1–94 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg) (2005); ISBN 978-3-540-28209-9; URL http://dx.doi.org/10.1007/3-540-28209-2_1. 9
- [28] G. H. DIEKE & H. M. CROSSWHITE; « The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths »; *Appl. Opt.* **2**, p. 675–686 (1963); URL <http://dx.doi.org/10.1364/AO.2.000675>. 10, 11
- [29] C. W. THIEL; Personal report (2012). 11, 17, 89, 92, 94, 95, 96, 139
- [30] W. R. BABBITT, A. LEZAMA & T. W. MOSSBERG; « Optical dephasing, hyperfine structure, and hyperfine relaxation associated with the 580.8-nm 7F_0 – 5D_0 transition of europium in $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ »; *Phys. Rev. B* **39**, p. 1987–1992 (1989); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.39.1987>. 11, 99, 110, 112, 114, 120, 130, 137
- [31] M. RANCIC, M. P. HEDGES, R. L. AHLEFELDT & M. J. SELLARS; « Coherence time of over a second in a telecom-compatible quantum memory storage material »; *Nature Physics* **14**, p. 50 EP – (2017); URL <https://doi.org/10.1038/nphys4254>; article. 11
- [32] D. L. ORTH, R. J. MASHL & J. L. SKINNER; « Optical lineshapes of impurities in crystals : a lattice model of inhomogeneous broadening by point defects »; *Journal of Physics : Condensed Matter* **5**, p. 2533–2544 (1993); URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/5/16/011>. 11, 211
- [33] A. M. STONEHAM; « Shapes of Inhomogeneously Broadened Resonance Lines in Solids »; *Rev. Mod. Phys.* **41**, p. 82–108 (1969); URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.41.82>. 11, 50, 66
- [34] R. L. AHLEFELDT, M. R. HUSH & M. J. SELLARS; « Ultranarrow Optical Inhomogeneous Linewidth in a Stoichiometric Rare-Earth Crystal »; *Phys. Rev. Lett.* **117**, p. 250 504 (2016); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.250504>. 12
- [35] T. LUTZ, L. VEISSIER, C. W. THIEL, P. J. WOODBURN, R. L. CONE, P. E. BARCLAY & W. TITTEL; « Effects of mechanical processing and annealing on optical coherence properties of $\text{Er}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ powders »; *Journal of Luminescence* **191**, p. 2 – 12 (2017); ISSN 0022-2313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.027>; selected Papers from the 19th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'16). 12, 25, 27, 150

- [36] J. KARLSSON; *Cerium as a quantum state probe for rare-earth qubits in a crystal*; Thèse de doctorat (2015); URL <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.5170.3768>. 12
- [37] J. X. ZHENG, G. CEDER, T. MAXISCH, W. K. CHIM & W. K. CHOI; « Native point defects in yttria and relevance to its use as a high-dielectric-constant gate oxide material : First-principles study »; *Phys. Rev. B* **73**, p. 104 101 (2006); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.104101>. 12, 76, 82, 110
- [38] WIKIPÉDIA; « Oxyde d'yttrium(III) — Wikipédia, l'encyclopédie libre »; (2018); URL [http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Oxyde_d%27yttrium\(III\)&oldid=148550855](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Oxyde_d%27yttrium(III)&oldid=148550855); [En ligne; Page disponible le 01-juillet-2019]. 13
- [39] M. MAREZIO; « Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths »; *Acta Crystallographica* **20**, p. 723–728 (1966); URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X66001749>. 13
- [40] B. R. JUDD; « Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions »; *Phys. Rev.* **127**, p. 750–761 (1962); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>. 12
- [41] G. S. OFELT; « Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions »; *The Journal of Chemical Physics* **37**, p. 511–520 (1962); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1701366>; <https://doi.org/10.1063/1.1701366>. 12
- [42] E. L. HAHN; « Spin Echoes »; *Phys. Rev.* **80**, p. 580–594 (1950); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>. 13, 143
- [43] N. A. KURNIT, I. D. ABELLA & S. R. HARTMANN; « Observation of a Photon Echo »; *Phys. Rev. Lett.* **13**, p. 567–568 (1964); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.13.567>. 13
- [44] I. D. ABELLA, N. A. KURNIT & S. R. HARTMANN; « Photon Echoes »; *Phys. Rev.* **141**, p. 391–406 (1966); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.141.391>. 13
- [45] P. QI, O. VERMESH, M. GRECU, A. JAVEY, Q. WANG, H. DAI, S. PENG & K. J. CHO; « Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection »; *Nano Letters* **3**, p. 347–351 (2003); URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl034010k>; <https://doi.org/10.1021/nl034010k>. 14
- [46] G. MIALON, S. TÜRKCAN, A. ALEXANDROU, T. GACOIN & J.-P. BOILOT; « New Insights into Size Effects in Luminescent Oxide Nanocrystals »; *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, p. 18 699–18 706 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp907176x>; <https://doi.org/10.1021/jp907176x>. 14
- [47] *Introduction to Semiconductor Lithography*; chapitre 1, p. 1–28 (John Wiley & Sons, Ltd) (2007); ISBN 9780470723876; URL <http://dx.doi.org/10.1002/9780470723876.ch1>; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470723876.ch1>. 15
- [48] IBM; « IBM Research Demonstrates Path for Extending Current Chip-Making Technique »; (2006); URL <https://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/19260.wss>; en ligne; accès le 19 juin 2019. 15
- [49] A. SEBASTIAN; « IBM unveils world's first 5 nm chip »; (2017); URL <https://arstechnica.com/gadgets/2017/06/ibm-5nm-chip/>; en ligne; accès le 19 juin 2019. 15

-
- [50] L. FENG, S. LI, Y. LI, H. LI, L. ZHANG, J. ZHAI, Y. SONG, B. LIU, L. JIANG & D. ZHU; « Super-Hydrophobic Surfaces : From Natural to Artificial »; *Advanced Materials* **14**, p. 1857–1860 (2002); URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200290020>; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200290020>. 15
- [51] M. CHONG, K. PITA & C. KAM; « Photoluminescence of $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ thin film phosphors by sol-gel deposition and rapid thermal annealing »; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**, p. 213 – 217 (2005); ISSN 0022-3697; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.09.016>. 15, 25
- [52] N. K. KAUSHIK, N. KAUSHIK, N. N. LINH, B. GHIMIRE, A. PENGKIT, J. SORNSAK-DANUPHAP, S.-J. LEE & E. H. CHOI; « Plasma and Nanomaterials : Fabrication and Biomedical Applications »; *Nanomaterials* **9** (2019); ISSN 2079-4991; URL <http://dx.doi.org/10.3390/nano9010098>. 15
- [53] H. SEKIGUCHI, M. SAKAI, T. KAMADA, K. YAMANE, H. OKADA & A. WAKAHARA; « Observation of single optical site of Eu and Mg codoped GaN grown by NH_3 -source molecular beam epitaxy »; *Journal of Applied Physics* **125**, p. 175 702 (2019); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.5090893>; <https://doi.org/10.1063/1.5090893>. 15
- [54] « Gel-Combustion Synthesis »; dans S. MENTUS (rédacteur), « Combustion Synthesis : Novel Routes to Novel Materials », p. 55–71 (BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS) (2012); URL <http://dx.doi.org/10.2174/978160805155711001010055>. 15, 26
- [55] M. SCARAFAGIO, A. TALLAIRE, K.-J. TIELROOIJ, D. CANO, A. GRISHIN, M.-H. CHAVANNE, F. H. L. KOPPENS, A. RINGUEDÉ, M. CASSIR, D. SERRANO, P. GOLDNER & A. FERRIER; « Ultrathin Eu- and Er-Doped Y_2O_3 Films with Optimized Optical Properties for Quantum Technologies »; *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, p. 13 354–13 364 (2019); URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02597>; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02597>. 15
- [56] O. ARCIZET, V. JACQUES, A. SIRIA, P. PONCHARAL, P. VINCENT & S. SEIDELIN; « A single nitrogen-vacancy defect coupled to a nanomechanical oscillator »; *Nature Physics* **7**, p. 879 EP – (2011); URL <https://doi.org/10.1038/nphys2070>; article. 15
- [57] P. MALETINSKY, S. HONG, M. S. GRINOLDS, B. HAUSMANN, M. D. LUKIN, R. L. WALSWORTH, M. LONCAR & A. YACOBY; « A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres »; *Nature Nanotechnology* **7**, p. 320 EP – (2012); URL <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.50>. 16
- [58] G. BALASUBRAMANIAN, P. NEUMANN, D. TWITCHEN, M. MARKHAM, R. KOLESOV, N. MIZUOCHI, J. ISOYA, J. ACHARD, J. BECK, J. TISSLER, V. JACQUES, P. R. HEMMER, F. JELEZKO & J. WRACHTRUP; « Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond »; *Nature Materials* **8**, p. 383 EP – (2009); URL <https://doi.org/10.1038/nmat2420>. 16, 128
- [59] F. KÖNZ, Y. SUN, C. W. THIEL, R. L. CONE, R. W. EQUALL, R. L. HUTCHESON & R. M. MACFARLANE; « Temperature and concentration dependence of optical dephasing, spectral-hole lifetime, and anisotropic absorption in $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$ »;

- Phys. Rev. B **68**, p. 085 109 (2003); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.085109>. 16, 112, 114, 120
- [60] Y. C. SUN; *Rare Earth Materials in Optical Storage and Data Processing Applications*; p. 379–429 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg) (2005); ISBN 978-3-540-28209-9; URL http://dx.doi.org/10.1007/3-540-28209-2_7. 16
- [61] O. GUILLOT-NOËL, P. GOLDNER, Y. L. DU, P. LOISEAU, B. JULSGAARD, L. RIPPE & S. KRÖLL; « Hyperfine structure, optical dephasing, and spectral-hole lifetime of single-crystalline $\text{Pr}^{3+} : \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ »; Phys. Rev. B **75**, p. 205 110 (2007); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.205110>. 16
- [62] R. W. EQUALL, R. L. CONE & R. M. MACFARLANE; « Homogeneous broadening and hyperfine structure of optical transitions in $\text{Pr}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$ »; Phys. Rev. B **52**, p. 3963–3969 (1995); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.3963>. 16
- [63] D. HUNGER, T. STEINMETZ, Y. COLOMBE, C. DEUTSCH, T. W. HÄNSCH & J. REICHEL; « A fiber Fabry–Perot cavity with high finesse »; New Journal of Physics **12**, p. 065 038 (2010); URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/12/6/065038>. 16
- [64] B. CASABONE, J. BENEDIKTER, T. HÜMMER, F. OEHL, K. DE OLIVEIRA LIMA, T. W. HÄNSCH, A. FERRIER, P. GOLDNER, H. DE RIEDMATTEN & D. HUNGER; « Cavity-enhanced spectroscopy of a few-ion ensemble in $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ »; New Journal of Physics **20**, p. 095 006 (2018); URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/aadf68>. 16, 24, 202
- [65] S. PROBST, H. ROTZINGER, S. WÜNSCH, P. JUNG, M. JERGER, M. SIEGEL, A. V. USTINOV & P. A. BUSHEV; « Anisotropic Rare-Earth Spin Ensemble Strongly Coupled to a Superconducting Resonator »; Phys. Rev. Lett. **110**, p. 157 001 (2013); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.157001>. 16
- [66] K. J. TIELROOIJ, L. ORONA, A. FERRIER, M. BADIOLI, G. NAVICKAITE, S. COOP, S. NANOT, B. KALINIC, T. CESCA, L. GAUDREAU, Q. MA, A. CENTENO, A. PESQUERA, A. ZURUTUZA, H. DE RIEDMATTEN, P. GOLDNER, F. J. GARCÍA DE ABAJO, P. JARILLO-HERRERO & F. H. L. KOPPENS; « Electrical control of optical emitter relaxation pathways enabled by graphene »; Nature Physics **11**, p. 281 EP – (2015); URL <https://doi.org/10.1038/nphys3204>; article. 16
- [67] T. UTIKAL, E. EICHHAMMER, L. PETERSEN, A. RENN, S. GÖTZINGER & V. SANDOGHDAR; « Spectroscopic detection and state preparation of a single praseodymium ion in a crystal »; Nature Communications **5**, p. 3627 EP – (2014); URL <https://doi.org/10.1038/ncomms4627>; article. 16, 17
- [68] T. ZHONG, J. M. KINDEM, J. G. BARTHOLOMEW, J. ROCHMAN, I. CRAICIU, V. VERMA, S. W. NAM, F. MARSILI, M. D. SHAW, A. D. BEYER & A. FARAON; « Optically Addressing Single Rare-Earth Ions in a Nanophotonic Cavity »; Phys. Rev. Lett. **121**, p. 183 603 (2018); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.183603>. 16
- [69] N. KUNKEL & P. GOLDNER; « Recent Advances in Rare Earth Doped Inorganic Crystalline Materials for Quantum Information Processing »; Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **644**, p. 66–76 (2018); URL <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201810001>. 16

- 1002/zaac.201700425; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/zaac.201700425>. 16
- [70] K. HONG, R. MELTZER, B. BIHARI, D. WILLIAMS & B. TISSUE; « Spectral hole burning in crystalline Eu_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_3^+$ nanoparticles »; *Journal of Luminescence* **76-77**, p. 234 – 237 (1998); ISSN 0022-2313; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)89949-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(97)89949-8); proceedings of the Eleventh International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids. 16
- [71] R. S. MELTZER & K. S. HONG; « Electron-phonon interactions in insulating nanoparticles : Eu_2O_3 »; *Phys. Rev. B* **61**, p. 3396–3403 (2000); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.3396>. 16
- [72] R. S. MELTZER, W. M. YEN, H. ZHENG, S. P. FEOFILOV, M. J. DEJNEKA, B. M. TISSUE & H. B. YUAN; « Evidence for long-range interactions between rare-earth impurity ions in nanocrystals embedded in amorphous matrices with the two-level systems of the matrix »; *Phys. Rev. B* **64**, p. 100 201 (2001); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.100201>. 16, 112
- [73] F. BEAUDOUX, A. FERRIER, O. GUILLOT-NOËL, T. CHANELIÈRE, J.-L. L. GOUËT & P. GOLDNER; « Emission of photon echoes in a strongly scattering medium »; *Opt. Express* **19**, p. 15 236–15 243 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1364/OE.19.015236>. 16, 200
- [74] A. PERROT, P. GOLDNER, D. GIAUME, M. LOVRIĆ, C. ANDRIAMIADAMANANA, R. R. GONÇALVES & A. FERRIER; « Narrow Optical Homogeneous Linewidths in Rare Earth Doped Nanocrystals »; *Phys. Rev. Lett.* **111**, p. 203 601 (2013); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.203601>. 16, 17, 26, 50, 89, 114, 206
- [75] K. DE OLIVEIRA LIMA; *Nanocristaux dopés par des ions terres rares pour des applications en information quantique*; Thèse de doctorat; Paris 6 (2015). 16, 18, 28, 74, 75, 133
- [76] J. G. BARTHOLOMEW, K. DE OLIVEIRA LIMA, A. FERRIER & P. GOLDNER; « Optical Line Width Broadening Mechanisms at the 10 kHz Level in $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Nanoparticles »; *Nano Letters* **17**, p. 778–787 (2017); URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03949>; pMID : 28099025; <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03949>. 16, 17, 51, 58, 59, 63, 66, 89, 90, 91, 93, 106, 108, 113, 114, 115, 118, 122, 137, 140, 141
- [77] N. KUNKEL, J. BARTHOLOMEW, S. WELINSKI, A. FERRIER, A. IKESUE & P. GOLDNER; « Dephasing mechanisms of optical transitions in rare-earth-doped transparent ceramics »; *Phys. Rev. B* **94**, p. 184 301 (2016); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.184301>. 17, 89, 92, 97, 106, 108, 119, 120, 150, 175
- [78] « Launch of horizon2020.gouv.fr website »; (2019); URL <http://www.horizon2020.gouv.fr/cid74126/launching-horizon2020-gouv-website.html>; en ligne; accès le 21 juin 2019. 16
- [79] R. KOLESOV, K. XIA, R. REUTER, R. STÖHR, A. ZAPPE, J. MEIJER, P. R. HEMMER & J. WRACHTRUP; « Optical detection of a single rare-earth ion in a crystal »; *Nature Communications* **3**, p. 1029 EP – (2012); URL <https://doi.org/10.1038/ncomms2034>; article. 17

- [80] « Quantum Flagship launch press release »; (2018); URL <https://qt.eu/newsroom/quantum-flagship-launch-press-release/>; en ligne; accès le 21 juin 2019. 17
- [81] E. M. PURCELL, H. C. TORREY & R. V. POUND; « Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid »; *Phys. Rev.* **69**, p. 37–38 (1946); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.69.37>. 22
- [82] M. WIND, J. VLIIEGER & D. BEDEAUX; « The polarizability of a truncated sphere on a substrate I »; *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **141**, p. 33 – 57 (1987); ISSN 0378-4371; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371\(87\)90260-3](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371(87)90260-3). 23
- [83] M. MADER, J. REICHEL, T. W. HÄNSCH & D. HUNGER; « A scanning cavity microscope »; *Nature Communications* **6**, p. 7249 EP – (2015); URL <https://doi.org/10.1038/ncomms8249>; article. 24
- [84] D. HUNGER; Communication privée (2018). 24
- [85] R. S. MELTZER, S. P. FEOFILOV, B. TISSUE & H. B. YUAN; « Dependence of fluorescence lifetimes of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium »; *Phys. Rev. B* **60**, p. R14012–R14015 (1999); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.R14012>. 25, 72
- [86] Q. DAI, M. E. FOLEY, C. J. BRESHIKE, A. LITA & G. F. STROUSE; « Ligand-Passivated $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Nanocrystals as a Phosphor for White Light Emitting Diodes »; *Journal of the American Chemical Society* **133**, p. 15475–15486 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja2039419>; pMID : 21863840; <https://doi.org/10.1021/ja2039419>. 25
- [87] J. ZHANG, Z. TANG, Z. ZHANG, W. FU, J. WANG & Y. LIN; « Synthesis of nanometer $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor and its luminescence property »; *Materials Science and Engineering : A* **334**, p. 246 – 249 (2002); ISSN 0921-5093; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01812-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01812-3). 25
- [88] T. HASE, T. KANO, E. NAKAZAWA & H. YAMAMOTO; « Phosphor Materials for Cathode-Ray Tubes »; p. 271 – 373 (Academic Press) (1990); URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2539\(08\)60600-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2539(08)60600-9). 25
- [89] C. RONDA; « Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays »; *Journal of Luminescence* **72-74**, p. 49 – 54 (1997); ISSN 0022-2313; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00374-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00374-2); luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter. 25
- [90] T. JÜSTEL, H. NIKOL & C. RONDA; « New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays »; *Angewandte Chemie International Edition* **37**, p. 3084–3103 (1998); URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19981204\)37:22<3084::AID-ANIE3084>3.0.CO;2-W](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981204)37:22<3084::AID-ANIE3084>3.0.CO;2-W); <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291521-3773%2819981204%2937%3A22%3C3084%3A%3AAID-ANIE3084%3E3.0.CO%3B2-W>. 25
- [91] Q. ZHU, J.-G. LI, X. LI, X. SUN & Y. SAKKA; « Monodisperse colloidal spheres for $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ red-emitting phosphors : establishment of processing window and

- size-dependent luminescence behavior » ; Science and Technology of Advanced Materials **12**, p. 055 001 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/12/5/055001>; <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/5/055001>. 25
- [92] F. LI, H. ZHENG, D. JIA, X. XIN & Z. XUE; « Syntheses of perovskite-type composite oxides nanocrystals by solid-state reactions » ; Materials Letters **53**, p. 282 – 286 (2002); ISSN 0167-577X; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00494-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00494-3). 25
- [93] T. LUTZ, L. VEISSIER, C. W. THIEL, P. J. T. WOODBURN, R. L. CONE, P. E. BARCLAY & W. TITTEL; « Effects of fabrication methods on spin relaxation and crystallite quality in Tm-doped $Y_3Al_5O_{12}$ powders studied using spectral hole burning » ; Science and Technology of Advanced Materials **17**, p. 63–70 (2016); URL <http://dx.doi.org/10.1080/14686996.2016.1148528>; pMID : 27900060; <https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1148528>. 25
- [94] J. DHANARAJ, R. JAGANNATHAN, T. R. N. KUTTY & C.-H. LU; « Photoluminescence Characteristics of $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ Nanophosphors Prepared Using Sol-Gel Thermolysis » ; The Journal of Physical Chemistry B **105**, p. 11 098–11 105 (2001); URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp0119330>. 26
- [95] H. HUANG, H. ZHANG, W. ZHANG, S. LIAN, Z. KANG & Y. LIU; « Ultra-small sized $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ nanocrystals : One-step polyoxometalate-assisted synthesis and their photoluminescence properties » ; Journal of Luminescence **132**, p. 2155 – 2160 (2012); ISSN 0022-2313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.03.060>. 26
- [96] M. R. DAVOLOS, S. FELICIANO, A. M. PIRES, R. F. MARQUES & M. JAFELICCI; « Solvothermal method to obtain europium-doped yttrium oxide » ; Journal of Solid State Chemistry **171**, p. 268 – 272 (2003); ISSN 0022-4596; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00174-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00174-3); proceedings from the 23rd Rare Earth Research Conference UC Davis Campus, July 13-16, 2002. 26
- [97] G. HUANG, H. ZHANGLIAN, Z. SHIZHU, Z. PENGYUE & F. XIANPING; « Synthesis of Yttrium Oxide Nanocrystal via Solvothermal Process » ; Journal of Rare Earths **24**, p. 47 – 50 (2006); ISSN 1002-0721; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60319-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60319-6). 26
- [98] W.-W. ZHANG, W.-P. ZHANG, P.-B. XIE, M. YIN, H.-T. CHEN, L. JING, Y.-S. ZHANG, L.-R. LOU & S.-D. XIA; « Optical properties of nanocrystalline $Y_2O_3 :Eu$ depending on its odd structure » ; Journal of Colloid and Interface Science **262**, p. 588 – 593 (2003); ISSN 0021-9797; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00169-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00169-3). 26
- [99] T. YE, Z. GUIWEN, Z. WEIPING & X. SHANGDA; « Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline $Y_2O_3 :Eu$ phosphors » ; Materials Research Bulletin **32**, p. 501 – 506 (1997); ISSN 0025-5408; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00007-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00007-X). 26
- [100] S. ROY, W. SIGMUND & F. ALDINGER; « Nanostructured Ytria Powders Via Gel Combustion » ; Journal of Materials Research **14**, p. 1524–1531 (1999); URL <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1999.0204>. 26

- [101] M. ESLAMIAN & N. ASHGRIZ; *Spray Drying, Spray Pyrolysis and Spray Freeze Drying*; p. 849–860 (Springer US, Boston, MA) (2011); ISBN 978-1-4419-7264-4; URL http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-7264-4_37. 26
- [102] K. Y. JUNG, C. H. LEE & Y. C. KANG; « Effect of surface area and crystallite size on luminescent intensity of $Y_2O_3 :Eu$ phosphor prepared by spray pyrolysis »; *Materials Letters* **59**, p. 2451 – 2456 (2005); ISSN 0167-577X; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.017>. 26
- [103] K. MARINKOVIC, L. MANCIC, L. GOMEZ, M. RABANAL, M. DRAMICANIN & O. MILOSEVIC; « Photoluminescent properties of nanostructured $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ powders obtained through aerosol synthesis »; *Optical Materials* **32**, p. 1606 – 1611 (2010); ISSN 0925-3467; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.05.023>; selected Papers from the 2nd International Conference on physics of Optical Materials and Devices. 26
- [104] Y. C. KANG, H. S. ROH, S. B. PARK & H. D. PARK; « Use of LiCl flux in the preparation of $Y_2O_3 :Eu$ phosphor particles by spray pyrolysis »; *Journal of the European Ceramic Society* **22**, p. 1661 – 1665 (2002); ISSN 0955-2219; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00462-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00462-9). 26
- [105] A. PURWANTO, W.-N. WANG & K. OKUYAMA; *Flame Spray Pyrolysis*; p. 869–879 (Springer US, Boston, MA) (2011); ISBN 978-1-4419-7264-4; URL http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-7264-4_39. 26
- [106] H. CHANG, I. W. LENGGORO, K. OKUYAMA & T.-O. KIM; « Continuous Single-Step Fabrication of Nonaggregated, Size-Controlled and Cubic Nanocrystalline $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ Phosphors Using Flame Spray Pyrolysis »; *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, p. 3535–3539 (2004); URL <http://dx.doi.org/10.1143/jjap.43.3535>. 26
- [107] A. PURWANTO, I. W. LENGGORO, H. CHANG & K. OKUYAMA; « Preparation of Submicron- and Nanometer-Sized Particles of $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ by Flame Spray Pyrolysis Using Ultrasonic and Two-Fluid Atomizers »; *Journal of Chemical Engineering of Japan* **39**, p. 68–76 (2006); URL <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.39.68>. 26
- [108] A. CAMENZIND, R. STROBEL, F. KRUMEICH & S. E. PRATSINIS; « Luminescence and crystallinity of flame-made $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ nanoparticles »; *Advanced Powder Technology* **18**, p. 5 – 22 (2007); ISSN 0921-8831; URL <http://dx.doi.org/10.1163/156855207779768142>. 26
- [109] Y. C. KANG, H. S. ROH & S. B. PARK; « Preparation of $Y_2O_3 :Eu$ Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentrations by Spray Pyrolysis »; *Advanced Materials* **12**, p. 451–453 (2000); URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200003\)12:6<451::AID-ADMA451>3.0.CO;2-S](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200003)12:6<451::AID-ADMA451>3.0.CO;2-S); <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291521-4095%28200003%2912%3A6%3C451%3A%3AAID-ADMA451%3E3.0.CO%3B2-S>. 26
- [110] Y. C. KANG, H. S. ROH & S. B. PARK; « Sodium Carbonate Flux Effects on the Luminescence Characteristics of $(Y_0 \cdot 5Gd_0 \cdot 5)2O_3 :Eu$ Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis »; *Journal of the American Ceramic Society* **84**, p. 447–49 (2001); URL <http://dx.doi.org/10.1111/>

- j.1151-2916.2001.tb00675.x; <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00675.x>. 26
- [111] A. M. KACZMAREK, K. V. HECKE & R. V. DEUN; « Nano- and micro-sized rare-earth carbonates and their use as precursors and sacrificial templates for the synthesis of new innovative materials »; *Chemical Society Reviews* **44**, p. 2032–2059 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1039/c4cs00433g>. 26
- [112] S. SOHN, Y. KWON, Y. KIM & D. KIM; « Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method »; *Powder Technology* **142**, p. 136 – 153 (2004); ISSN 0032-5910; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2004.03.013>. 28
- [113] M. OCAÑA, C. J. SERNA & E. MATIJEVIĆ; « Formation of “monodispersed” SnO₂ powders of various morphologies »; *Colloid and Polymer Science* **273**, p. 681–686 (1995); ISSN 1435-1536; URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00652261>. 28, 29
- [114] A. BRAILSFORD & P. WYNBLATT; « The dependence of ostwald ripening kinetics on particle volume fraction »; *Acta Metallurgica* **27**, p. 489 – 497 (1979); ISSN 0001-6160; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90041-5](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(79)90041-5). 28
- [115] P. W. VOORHEES; « The theory of Ostwald ripening »; *Journal of Statistical Physics* **38**, p. 231–252 (1985); ISSN 1572-9613; URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01017860>. 28
- [116] T. SUGIMOTO; « Preparation of monodispersed colloidal particles »; *Advances in Colloid and Interface Science* **28**, p. 65 – 108 (1987); ISSN 0001-8686; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0001-8686\(87\)80009-X](http://dx.doi.org/10.1016/0001-8686(87)80009-X). 28, 29
- [117] P. TARTAJ, M. A DEL PUERTO MORALES, S. VEINTEMILLAS-VERDAGUER, T. G. LEZ CARRE O & C. J. SERNA; « The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine »; *Journal of Physics D : Applied Physics* **36**, p. R182–R197 (2003); URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/202>. 29
- [118] J.-G. LI, Q. ZHU, X. LI, X. SUN & Y. SAKKA; « Colloidal processing of Gd₂O₃:Eu³⁺ red phosphor monospheres of tunable sizes : Solvent effects on precipitation kinetics and photoluminescence properties of the oxides »; *Acta Materialia* **59**, p. 3688–3696 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.004>. 29
- [119] H. S. YOO, H. S. JANG, W. B. IM, J. H. KANG & D. Y. JEON; « Particle size control of a monodisperse spherical Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor and its photoluminescence properties »; *Journal of Materials Research* **22**, p. 2017–2024 (2007); URL <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2007.0257>. 29
- [120] E. C. O’SULLIVAN, A. J. I. WARD & T. BUDD; « Obvious and Nonobvious Influences of Surfactants on the Formation of Nanosized Particles »; *Langmuir* **10**, p. 2985–2992 (1994); URL <http://dx.doi.org/10.1021/la00021a023>; <https://doi.org/10.1021/la00021a023>. 31
- [121] X. JI, X. SONG, J. LI, Y. BAI, W. YANG & X. PENG; « Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction : The Third Role of Citrate »; *Journal of the American Chemical Society* **129**, p. 13 939–13 948 (2007); URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja074447k>. 31

- [122] M. YE, L. ZHOU, F. HONG, L. LI, Q. XIA, K. YANG & X. XIONG; « Synthesis and photoluminescent properties of cuboid-like $Y_2(C_2O_4)_3 :Tb^{3+}$ green-emitting phosphors »; *Optical Materials* **47**, p. 161 – 168 (2015); ISSN 0925-3467; URL <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.05.012>. 31
- [123] A. P. JADHAV, C. W. KIM, H. G. CHA, A. U. PAWAR, N. A. JADHAV, U. PAL & Y. S. KANG; « Effect of Different Surfactants on the Size Control and Optical Properties of $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ Nanoparticles Prepared by Coprecipitation Method »; *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, p. 13 600–13 604 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp903067j>. 31
- [124] G. WAKEFIELD, H. KERON, P. DOBSON & J. HUTCHISON; « Synthesis and Properties of Sub-50-nm Europium Oxide Nanoparticles »; *Journal of Colloid and Interface Science* **215**, p. 179 – 182 (1999); ISSN 0021-9797; URL <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1999.6225>. 31
- [125] K. FONTELL; « Cubic phases in surfactant and surfactant-like lipid systems »; *Colloid and Polymer Science* **268**, p. 264–285 (1990); ISSN 1435-1536; URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01490251>. 31
- [126] J. P. YANG, S. B. QADRI & B. R. RATNA; « Structural and Morphological Characterization of PbS Nanocrystallites Synthesized in the Bicontinuous Cubic Phase of a Lipid »; *The Journal of Physical Chemistry* **100**, p. 17 255–17 259 (1996); URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp961366u>. 31
- [127] S. PUVVADA, S. BARAL, G. M. CHOW, S. B. QADRI & B. R. RATNA; « Synthesis of palladium metal nanoparticles in the bicontinuous cubic phase of glycerol monooleate »; *Journal of the American Chemical Society* **116**, p. 2135–2136 (1994); URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00084a060>. 31
- [128] W.-C. CHIEN; « Synthesis of $Y_2O_3 :Eu$ phosphors by bicontinuous cubic phase process »; *Journal of Crystal Growth* **290**, p. 554 – 559 (2006); ISSN 0022-0248; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.01.042>. 31
- [129] Y. AKITA, T. HARADA, R. SASAI, K. TOMITA & K. NISHIYAMA; « Possible size control and emission characteristics of Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanoparticles synthesized by surfactant-assembly »; *Chemical Physics Letters* **659**, p. 121 – 125 (2016); ISSN 0009-2614; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.07.012>. 31, 34
- [130] A. P. JADHAV, A. PAWAR, C. W. KIM, H. G. CHA, U. PAL & Y. S. KANG; « Effect of Different Additives on the Size Control and Emission Properties of $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ Nanoparticles Prepared through the Coprecipitation Method »; *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, p. 16 652–16 657 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp9059399>. 31
- [131] Y. MEI, Y. BIN HAN & Z. REN NIE; « Influence of Different Surfactants on Morphology of Single Crystal $Ce_2O(CO_3)2H_2O$ and Formation Mechanism »; *Chinese Journal of Chemical Physics* **19**, p. 269–272 (2006); URL [http://dx.doi.org/10.1360/cjcp2006.19\(3\).269.4](http://dx.doi.org/10.1360/cjcp2006.19(3).269.4). 31
- [132] ÖZGE TUNUSOĞLU, R. MUÑOZ-ESPÍ, ÜMIT AKBEY & M. M. DEMIR; « Surfactant-assisted formation of organophilic CeO_2 nanoparticles »; *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **395**, p. 10 – 17 (2012); ISSN 0927-7757; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.11.026>. 31

-
- [133] A. L. PATTERSON; « The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination »; *Phys. Rev.* **56**, p. 978–982 (1939); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>. 37, 64
- [134] C.-Y. LEE, C. CHANG, W.-P. SHIH & C.-L. DAI; « Wet etching rates of InGaZnO for the fabrication of transparent thin-film transistors on plastic substrates »; *Thin Solid Films* **518**, p. 3992 – 3998 (2010); ISSN 0040-6090; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.010>. 40
- [135] F. ZHAO, S. P. MCGRATH & A. R. CROSLAND; « Comparison of three wet digestion methods for the determination of plant sulphur by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) »; *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **25**, p. 407–418 (1994); URL <http://dx.doi.org/10.1080/00103629409369047>; <https://doi.org/10.1080/00103629409369047>. 45
- [136] M. H. RAMSEY, P. J. POTTS, P. C. WEBB, P. WATKINS, J. S. WATSON & B. J. COLES; « An objective assessment of analytical method precision : comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks »; *Chemical Geology* **124**, p. 1 – 19 (1995); ISSN 0009-2541; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00020-M](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(95)00020-M); *analytical Spectroscopy in the Earth Sciences*. 45
- [137] L. WU, L. QIU, C. SHI & J. ZHU; « A Nanoparticle-Based Solution DNA Sandwich Assay Using ICP-AES for Readout »; *Biomacromolecules* **8**, p. 2795–2800 (2007); URL <http://dx.doi.org/10.1021/bm700487m>; PMID : 17696396; <https://doi.org/10.1021/bm700487m>. 45
- [138] R. F. STEIGERWALD (rédacteur); *Intergranular Corrosion of Stainless Alloys* (ASTM International, West Conshohocken, PA) (1978); ISBN 978-0-8031-4725-6; URL https://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/STP/SOURCE_PAGES/STP656.htm. 46
- [139] SEONG-JONG YOO, JONGHO LEE & HYUNGCHEOL SHIN; « A new quantum dot formation process using wet etching of poly-Si along grain boundaries »; dans « Digest of Papers Microprocesses and Nanotechnology 2000. 2000 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (IEEE Cat. No.00EX387) », p. 248–249 (2000); URL <http://dx.doi.org/10.1109/IMNC.2000.872738>. 46
- [140] SONGSHENG TAN, R. BOUDREAU & M. L. REED; « Measurement of 111 silicon anisotropic etching activation energy »; dans « Technical Digest. MEMS 2001. 14th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.01CH37090) », p. 139–142 (2001); ISSN 1084-6999; URL <http://dx.doi.org/10.1109/MEMSYS.2001.906498>. 49
- [141] K. DE OLIVEIRA LIMA, R. R. GONÇALVES, D. GIAUME, A. FERRIER & P. GOLDNER; « Influence of defects on sub-Å optical linewidths in $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ particles »; *Journal of Luminescence* **168**, p. 276 – 282 (2015); ISSN 0022-2313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.012>. 49, 50, 66
- [142] R. D. SHANNON & C. T. PREWITT; « Effective ionic radii in oxides and fluorides »; *Acta Crystallographica Section B* **25**, p. 925–946 (1969); URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740869003220>. 50
- [143] U. CVELBAR, N. KRSTULOVIĆ, S. MILOŠEVIĆ & M. MOZETIČ; « Inductively coupled RF oxygen plasma characterization by optical emission spectroscopy »; *Vacuum* **82**, p. 224 – 227 (2007); ISSN 0042-207X; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.05.001>. 45

- 1016/j.vacuum.2007.07.016; proceedings of the 11th Joint Vacuum Conference (JVC-11). 62
- [144] T. GRZYB, M. WĘCŁAWIAK, J. ROZOWSKA & S. LIS; « Structural and spectroscopic properties of YOF:Eu³⁺ nanocrystals »; *Journal of Alloys and Compounds* **576**, p. 345 – 349 (2013); ISSN 0925-8388; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.207>. 65
- [145] S. SOM & S. K. SHARMA; « Eu³⁺/Tb³⁺-codoped Y₂O₃ nanophosphors : Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization »; *Journal of Physics D : Applied Physics* **45**, p. 415 102 (2012); URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/45/41/415102>. 71
- [146] A. HUIGNARD, V. BUISSETTE, A.-C. FRANVILLE, T. GACOIN & J.-P. BOILOT; « Emission Processes in YVO₄:Eu Nanoparticles »; *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, p. 6754–6759 (2003); URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp0342226>; <https://doi.org/10.1021/jp0342226>. 72
- [147] N. KUNKEL, J. BARTHOLOMEW, L. BINET, A. IKESUE & P. GOLDNER; « High-Resolution Optical Line Width Measurements as a Material Characterization Tool »; *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, p. 13 725–13 731 (2016); URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03337>; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03337>. 75, 78, 89
- [148] O. M. BORDUN; « Influence of Oxygen Vacancies on the Luminescence Spectra of Y₂O₃ Thin Films »; *Journal of Applied Spectroscopy* **69**, p. 430–433 (2002); ISSN 1573-8647; URL <http://dx.doi.org/10.1023/A:1019763518857>. 75
- [149] Y. KUMAR, M. PAL, M. HERRERA & X. MATHEW; « Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of Y₂O₃ nanophosphors : A detailed study of structural and optical properties »; *Optical Materials* **60**, p. 159 – 168 (2016); ISSN 0925-3467; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2016.07.026>. 75
- [150] K. A. WICKERSHEIM & R. A. LEFEVER; « Luminescent Behavior of the Rare Earths in Yttrium Oxide and Related Hosts »; *Journal of The Electrochemical Society* **111**, p. 47–51 (1964); URL <http://dx.doi.org/10.1149/1.2426061>; <http://jes.ecsdl.org/content/111/1/47.full.pdf+html>. 76
- [151] A. ABRAGAM; *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions (Oxford Classic Texts in the Physical Sciences)* (Oxford University Press) (2012); ISBN 0199651523; URL <https://www.xarg.org/ref/a/0199651523/>. 76
- [152] J. A. WEIL; *Electron Paramagnetic Resonance : Elementary Theory and Practical Applications* (Wiley-Interscience) (1994); ISBN 0471572349; URL <https://www.xarg.org/ref/a/0471572349/>. 76
- [153] A. SCHWEIGER; *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance* (Oxford University Press) (2001); ISBN 0198506341; URL <https://www.xarg.org/ref/a/0198506341/>. 76
- [154] S. SANTOS, O. RODRIGUES & L. CAMPOS; « EPR response of yttria micro rods activated by europium »; *Journal of Alloys and Compounds* **764**, p. 136 – 141 (2018); ISSN 0925-8388; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.063>. 78

-
- [155] V. SINGH, V. K. RAI, I. LEDOUX-RAK, S. WATANABE, T. K. G. RAO, J. F. D. CHUBACI, L. BADIE, F. PELLE & S. IVANOVA; « NIR to visible up-conversion, infrared luminescence, thermoluminescence and defect centres in Y_2O_3 :Er phosphor »; *Journal of Physics D : Applied Physics* **42**, p. 065104 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/6/065104>. 78, 79
- [156] Y. OSADA, S. KOIKE, T. FUKUSHIMA, S. OGASAWARA, T. SHIKADA & T. IKARIYA; « Oxidative coupling of methane over Y_2O_3 -CaO catalysts »; *Applied Catalysis* **59**, p. 59 – 74 (1990); ISSN 0166-9834; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82187-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82187-9). 78
- [157] J.-M. COSTANTINI, F. BEUNEU, D. GOURIER, C. TRAUTMANN, G. CALAS & M. TOULEMONDE; « Colour centre production in yttria-stabilized zirconia by swift charged particle irradiations »; *Journal of Physics : Condensed Matter* **16**, p. 3957–3971 (2004); URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/16/23/014>. 80
- [158] D. SHI, S. X. WANG, W. J. VAN OOIJ, L. M. WANG, J. ZHAO & Z. YU; « Uniform deposition of ultrathin polymer films on the surfaces of Al_2O_3 nanoparticles by a plasma treatment »; *Applied Physics Letters* **78**, p. 1243–1245 (2001); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1352700>; <https://doi.org/10.1063/1.1352700>. 81
- [159] G. S. OEHRLEIN, G. J. SCILLA & S. JENG; « Efficiency of oxygen plasma cleaning of reactive ion damaged silicon surfaces »; *Applied Physics Letters* **52**, p. 907–909 (1988); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.99269>; <https://doi.org/10.1063/1.99269>. 81
- [160] E. V. SHUN'KO & V. S. BELKIN; « Treatment surfaces with atomic oxygen excited in dielectric barrier discharge plasma of O_2 admixed to N_2 »; *AIP Advances* **2**, p. 022157 (2012); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4732120>; <https://doi.org/10.1063/1.4732120>. 81
- [161] C. C. WU, C. I. WU, J. C. STURM & A. KAHN; « Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment : An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices »; *Applied Physics Letters* **70**, p. 1348–1350 (1997); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.118575>; <https://doi.org/10.1063/1.118575>. 81
- [162] H. LI, A. BELKIND, F. JANSEN & Z. ORBAN; « An in situ XPS study of oxygen plasma cleaning of aluminum surfaces »; *Surface and Coatings Technology* **92**, p. 171 – 177 (1997); ISSN 0257-8972; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00079-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00079-0). 81
- [163] Y. ZHAO, K. KITA & A. TORIUMI; « Thermodynamic analysis of moisture absorption phenomena in high-permittivity oxides as gate dielectrics of advanced complementary-metal-oxide-semiconductor devices »; *Applied Physics Letters* **96**, p. 242901 (2010); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3455110>; <https://doi.org/10.1063/1.3455110>. 81
- [164] D. MARROCCELLI, S. R. BISHOP, H. L. TULLER & B. YILDIZ; « Understanding Chemical Expansion in Non-Stoichiometric Oxides : Ceria and Zirconia Case Studies »; *Advanced Functional Materials* **22**, p. 1958–1965 (2012); URL <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201102648>; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.201102648>. 82

-
- [165] C. CAZORLA ; « Lattice Effects on the Formation of Oxygen Vacancies in Perovskite Thin Films » ; *Phys. Rev. Applied* **7**, p. 044 025 (2017) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.044025>. 82
- [166] D. S. AIDHY, B. LIU, Y. ZHANG & W. J. WEBER ; « Chemical expansion affected oxygen vacancy stability in different oxide structures from first principles calculations » ; *Computational Materials Science* **99**, p. 298 – 305 (2015) ; ISSN 0927-0256 ; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.12.030>. 82
- [167] D. MARROCHELLI, N. H. PERRY & S. R. BISHOP ; « Understanding chemical expansion in perovskite-structured oxides » ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, p. 10 028–10 039 (2015) ; URL <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP05885B>. 82
- [168] ROBERTSON, J. ; « High dielectric constant oxides » ; *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, p. 265–291 (2004) ; URL <http://dx.doi.org/10.1051/epjap:2004206>. 89
- [169] J. R. KLAUDER & P. W. ANDERSON ; « Spectral Diffusion Decay in Spin Resonance Experiments » ; *Phys. Rev.* **125**, p. 912–932 (1962) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.125.912>. 92
- [170] D. TAYLOR & J. HESSLER ; « Photon echo decay in ruby : Electric dipole interactions and instantaneous diffusion » ; *Physics Letters A* **50**, p. 205 – 207 (1974) ; ISSN 0375-9601 ; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(74\)90791-9](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(74)90791-9). 92
- [171] G. K. LIU & R. L. CONE ; « Laser-induced instantaneous spectral diffusion in Tb³⁺ compounds as observed in photon-echo experiments » ; *Phys. Rev. B* **41**, p. 6193–6200 (1990) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.6193>. 92
- [172] J. HUANG, J. M. ZHANG, A. LEZAMA & T. W. MOSSBERG ; « Excess dephasing in photon-echo experiments arising from excitation-induced electronic level shifts » ; *Phys. Rev. Lett.* **63**, p. 78–81 (1989) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.78>. 92
- [173] L. VEISSIER, M. FALAMARZI, T. LUTZ, E. SAGLAM YUREK, C. W. THIEL, R. L. CONE & W. TITTEL ; « Optical decoherence and spectral diffusion in an erbium-doped silica glass fiber featuring long-lived spin sublevels » ; *Phys. Rev. B* **94**, p. 195 138 (2016) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.195138>. 97, 106
- [174] W. B. MIMS ; « Phase Memory in Electron Spin Echoes, Lattice Relaxation Effects in CaWO₄ : Er, Ce, Mn » ; *Phys. Rev.* **168**, p. 370–389 (1968) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.168.370>. 105
- [175] B. HERZOG & E. L. HAHN ; « Transient Nuclear Induction and Double Nuclear Resonance in Solids » ; *Phys. Rev.* **103**, p. 148–166 (1956) ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.103.148>. 105
- [176] R. MACFARLANE & R. SHELBY ; « Magnetic field dependent optical dephasing in LaF₃ :Er³⁺ » ; *Optics Communications* **42**, p. 346 – 350 (1982) ; ISSN 0030-4018 ; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(82\)90245-0](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(82)90245-0). 105
- [177] R. MACFARLANE, Y. SUN, P. SELLIN & R. CONE ; « Optical decoherence times and spectral diffusion in an Er-doped optical fiber measured by two-pulse echoes, stimulated photon echoes, and spectral hole burning » ; *Journal of Luminescence* **127**, p. 61 – 64 (2007) ; ISSN 0022-2313 ; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.02.060> ; proceedings of the Ninth International Meeting on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies : Science and Applications. 105

-
- [178] T. BÖTTGER, C. W. THIEL, Y. SUN & R. L. CONE; « Optical decoherence and spectral diffusion at 1.5 μm in $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ versus magnetic field, temperature, and Er^{3+} concentration »; *Phys. Rev. B* **73**, p. 075 101 (2006); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.075101>. 105, 106, 108, 120, 139, 150
- [179] R. YANO, M. MITSUNAGA & N. UESUGI; « Stimulated-photon-echo spectroscopy. I. Spectral diffusion in $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ »; *Phys. Rev. B* **45**, p. 12 752–12 759 (1992); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.12752>. 105
- [180] R. YANO, M. MITSUNAGA & N. UESUGI; « Nonlinear laser spectroscopy of $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ and its application to time-domain optical memory »; *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, p. 992–997 (1992); URL <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.9.000992>. 105
- [181] A. M. TYRYSHKIN, S. TOJO, J. J. L. MORTON, H. RIEMANN, N. V. ABROSIMOV, P. BECKER, H.-J. POHL, T. SCHENKEL, M. L. W. THEWALT, K. M. ITOH & S. A. LYON; « Electron spin coherence exceeding seconds in high-purity silicon »; *Nature Materials* **11**, p. 143–147 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3182>. 105, 127
- [182] R. S. MELTZER; *Line Broadening Mechanisms and Their Measurement*; p. 191–265 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg) (2005); ISBN 978-3-540-28209-9; URL http://dx.doi.org/10.1007/3-540-28209-2_4. 109, 110
- [183] « Spin-lattice relaxation in rare-earth salts »; *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **264**, p. 458–484 (1961); URL <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1961.0211>. 109
- [184] D. E. MCCUMBER & M. D. STURGE; « Linewidth and Temperature Shift of the R Lines in Ruby »; *Journal of Applied Physics* **34**, p. 1682–1684 (1963); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1702657>; <https://doi.org/10.1063/1.1702657>. 109
- [185] A. ARCANGELI, R. M. MACFARLANE, A. FERRIER & P. GOLDNER; « Temperature dependence of nuclear spin coherence in $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ »; *Phys. Rev. B* **92**, p. 224 401 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.224401>. 110
- [186] G. P. FLINN, K. W. JANG, J. GANEM, M. L. JONES, R. S. MELTZER & R. M. MACFARLANE; « Sample-dependent optical dephasing in bulk crystalline samples of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ »; *Phys. Rev. B* **49**, p. 5821–5827 (1994); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.5821>. 110, 111, 114
- [187] P. W. ANDERSON, B. I. HALPERIN & C. M. VARMA; « Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses »; *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **25**, p. 1–9 (1972); URL <http://dx.doi.org/10.1080/14786437208229210>; <https://doi.org/10.1080/14786437208229210>. 110
- [188] W. A. PHILLIPS; « Tunneling states in amorphous solids »; *Journal of Low Temperature Physics* **7**, p. 351–360 (1972); ISSN 1573-7357; URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00660072>. 110
- [189] J. JÄCKLE; « On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures »; *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* **257**, p. 212–223 (1972); ISSN 0939-7922; URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01401204>. 111

-
- [190] T. REINECKE; « Fluorescence linewidths in glasses »; *Solid State Communications* **32**, p. 1103 – 1106 (1979); ISSN 0038-1098; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)90840-8](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(79)90840-8). 111
- [191] P. M. SELZER, D. L. HUBER, D. S. HAMILTON, W. M. YEN & M. J. WEBER; « Anomalous Fluorescence Linewidth Behavior in Eu^{3+} -Doped Silicate Glass »; *Phys. Rev. Lett.* **36**, p. 813–816 (1976); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.36.813>. 111
- [192] S. K. LYO & R. ORBACH; « Homogeneous fluorescence linewidths for amorphous hosts »; *Phys. Rev. B* **22**, p. 4223–4225 (1980); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.22.4223>. 111
- [193] S. K. LYO; « Anomalous Optical Homogeneous Linewidths in Glasses »; *Phys. Rev. Lett.* **48**, p. 688–691 (1982); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.688>. 111
- [194] S. K. LYO & R. ORBACH; « Fracton contribution to the optical linewidth in glasses »; *Phys. Rev. B* **29**, p. 2300–2301 (1984); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.2300>. 111
- [195] R. MACFARLANE & R. SHELBY; « Homogeneous line broadening of optical transitions of ions and molecules in glasses »; *Journal of Luminescence* **36**, p. 179 – 207 (1987); ISSN 0022-2313; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(87\)90194-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(87)90194-3). 111
- [196] T. SCHMIDT, J. BAAK, D. A. VAN DE STRAAT, H. B. BROM & S. VÖLKER; « Temperature dependence of optical linewidths and specific heat of rare-earth-doped silicate glasses »; *Phys. Rev. Lett.* **71**, p. 3031–3034 (1993); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.3031>. 111
- [197] D. L. HUBER, M. M. BROER & B. GOLDING; « Low-Temperature Optical Dephasing of Rare-Earth Ions in Glass »; *Phys. Rev. Lett.* **52**, p. 2281–2284 (1984); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.2281>. 111
- [198] M. M. BROER, B. GOLDING, W. H. HAEMMERLE, J. R. SIMPSON & D. L. HUBER; « Low-temperature optical dephasing of rare-earth ions in inorganic glasses »; *Phys. Rev. B* **33**, p. 4160–4165 (1986); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.33.4160>. 111
- [199] T. OKUNO, K. TANAKA, K. KOYAMA, M. NAMIKI & T. SUEMOTO; « Homogeneous line width of Praseodymium ions in various inorganic materials »; *Journal of Luminescence* **58**, p. 184 – 187 (1994); ISSN 0022-2313; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90391-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(94)90391-3). 111, 114
- [200] A. FERRIER, C. W. THIEL, B. TUMINO, M. O. RAMIREZ, L. E. BAUSÁ, R. L. CONE, A. IKESUE & P. GOLDNER; « Narrow inhomogeneous and homogeneous optical linewidths in a rare earth doped transparent ceramic »; *Phys. Rev. B* **87**, p. 041102 (2013); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.041102>. 114, 120
- [201] B. HENDERSON & G. F. IMBUSCH; *Optical spectroscopy of inorganic solids* (Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford [Oxfordshire]; New York) (1989). 119

-
- [202] T. KUSHIDA & E. TAKUSHI; « Determination of homogeneous spectral widths by fluorescence line narrowing in $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ »; *Phys. Rev. B* **12**, p. 824–827 (1975); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.12.824>. 119
- [203] D. P. DIVINCENZO; « The Physical Implementation of Quantum Computation »; *Fortschritte der Physik* **48**, p. 771–783 (2000); URL [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3978\(200009\)48:9/11<771::AID-PROP771>3.0.CO;2-E](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3978(200009)48:9/11<771::AID-PROP771>3.0.CO;2-E); <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/1521-3978%28200009%2948%3A9/11%3C771%3A%3AAID-PROP771%3E3.0.CO%3B2-E>. 126, 163
- [204] D. SUTER & T. S. MAHESH; « Spins as qubits : Quantum information processing by nuclear magnetic resonance »; *The Journal of Chemical Physics* **128**, p. 052206 (2008); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2838166>; <https://doi.org/10.1063/1.2838166>. 126
- [205] J. J. L. MORTON, D. R. MCCAMEY, M. A. ERIKSSON & S. A. LYON; « Embracing the quantum limit in silicon computing »; *Nature* **479**, p. 345–353 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature10681>. 127
- [206] J. J. L. MORTON, A. M. TYRYSHKIN, R. M. BROWN, S. SHANKAR, B. W. LOVETT, A. ARDAVAN, T. SCHENKEL, E. E. HALLER, J. W. AGER & S. A. LYON; « Solid-state quantum memory using the ^{31}P nuclear spin »; *Nature* **455**, p. 1085–1088 (2008); URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature07295>. 127
- [207] M. STEGER, K. SAEEDI, M. L. W. THEWALT, J. J. L. MORTON, H. RIEMANN, N. V. ABROSIMOV, P. BECKER & H.-J. POHL; « Quantum Information Storage for over 180 s Using Donor Spins in a ^{28}Si "Semiconductor Vacuum" »; *Science* **336**, p. 1280–1283 (2012); URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1217635>. 127
- [208] B. E. KANE; « A silicon-based nuclear spin quantum computer »; *Nature* **393**, p. 133–137 (1998); ISSN 1476-4687; URL <http://dx.doi.org/10.1038/30156>. 127
- [209] T. SCHENKEL, J. A. LIDDLE, A. PERSAUD, A. M. TYRYSHKIN, S. A. LYON, R. DE SOUSA, K. B. WHALEY, J. BOKOR, J. SHANGKUAN & I. CHAKAROV; « Electrical activation and electron spin coherence of ultralow dose antimony implants in silicon »; *Applied Physics Letters* **88**, p. 112101 (2006); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2182068>; <https://doi.org/10.1063/1.2182068>. 127
- [210] G. WOLFOWICZ, A. M. TYRYSHKIN, R. E. GEORGE, H. RIEMANN, N. V. ABROSIMOV, P. BECKER, H.-J. POHL, M. L. W. THEWALT, S. A. LYON & J. J. L. MORTON; « Atomic clock transitions in silicon-based spin qubits »; *Nature Nanotechnology* **8**, p. 561 EP – (2013); URL <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.117>. 127
- [211] E. KAWAKAMI, T. JULLIEN, P. SCARLINO, D. R. WARD, D. E. SAVAGE, M. G. LAGALLY, V. V. DOBROVITSKI, M. FRIESEN, S. N. COPPERSMITH, M. A. ERIKSSON & L. M. K. VANDERSYPEN; « Gate fidelity and coherence of an electron spin in an Si/SiGe quantum dot with micromagnet »; *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, p. 11738–11743 (2016); ISSN 0027-8424; URL <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1603251113>; <https://www.pnas.org/content/113/42/11738.full.pdf>. 127
- [212] J. WRACHTRUP & F. JELEZKO; « Processing quantum information in diamond »; *Journal of Physics : Condensed Matter* **18**, p. S807–S824 (2006); URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/18/21/s08>. 128

-
- [213] T. GAEBEL, M. DOMHAN, I. POPA, C. WITTMANN, P. NEUMANN, F. JELEZKO, J. R. RABEAU, N. STAVRIAS, A. D. GREENTREE, S. PRAWER, J. MEIJER, J. TWAMLEY, P. R. HEMMER & J. WRACHTRUP; « Room-temperature coherent coupling of single spins in diamond »; *Nature Physics* **2**, p. 408 EP – (2006); URL <https://doi.org/10.1038/nphys318>; article. 128
- [214] N. BAR-GILL, L. M. PHAM, A. JARMOLA, D. BUDKER & R. L. WALSWORTH; « Solid-state electronic spin coherence time approaching one second »; *Nature Communications* **4**, p. 1743 EP – (2013); URL <https://doi.org/10.1038/ncomms2771>; article. 128
- [215] B. NAYDENOV, F. DOLDE, L. T. HALL, C. SHIN, H. FEDDER, L. C. L. HOLLENBERG, F. JELEZKO & J. WRACHTRUP; « Dynamical decoupling of a single-electron spin at room temperature »; *Phys. Rev. B* **83**, p. 081 201 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.081201>. 128
- [216] H. S. KNOWLES, D. M. KARA & M. ATATÜRE; « Observing bulk diamond spin coherence in high-purity nanodiamonds »; *Nature Materials* **13**, p. 21 EP – (2013); URL <https://doi.org/10.1038/nmat3805>. 128, 130
- [217] S. G. CARTER, O. O. SOYKAL, P. DEV, S. E. ECONOMOU & E. R. GLASER; « Spin coherence and echo modulation of the silicon vacancy in 4H – SiC at room temperature »; *Phys. Rev. B* **92**, p. 161 202 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.161202>. 128
- [218] P. SIYUSHEV, M. H. METSCH, A. IJAZ, J. M. BINDER, M. K. BHASKAR, D. D. SUKACHEV, A. SIPAHIGIL, R. E. EVANS, C. T. NGUYEN, M. D. LUKIN, P. R. HEMMER, Y. N. PALYANOV, I. N. KUPRIYANOV, Y. M. BORZDOV, L. J. ROGERS & F. JELEZKO; « Optical and microwave control of germanium-vacancy center spins in diamond »; *Phys. Rev. B* **96**, p. 081 201 (2017); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.081201>. 128
- [219] B. S. HAM, M. S. SHAHRIAR, M. K. KIM & P. R. HEMMER; « Spin coherence excitation and rephasing with optically shelved atoms »; *Phys. Rev. B* **58**, p. R11 825–R11 828 (1998); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R11825>. 129
- [220] K. HOLLIDAY, M. CROCI, E. VAUTHEY & U. P. WILD; « Spectral hole burning and holography in an $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ crystal »; *Phys. Rev. B* **47**, p. 14 741–14 752 (1993); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.14741>. 129
- [221] B. S. HAM, M. S. SHAHRIAR, M. K. KIM & P. R. HEMMER; « Frequency-selective time-domain optical data storage by electromagnetically induced transparency in a rare-earth-doped solid »; *Opt. Lett.* **22**, p. 1849–1851 (1997); URL <http://dx.doi.org/10.1364/OL.22.001849>. 129
- [222] E. FRAVAL, M. J. SELLARS & J. J. LONGDELL; « Method of Extending Hyperfine Coherence Times in $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ »; *Phys. Rev. Lett.* **92**, p. 077 601 (2004); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.077601>. 129, 145
- [223] E. FRAVAL, M. J. SELLARS & J. J. LONGDELL; « Dynamic Decoherence Control of a Solid-State Nuclear-Quadrupole Qubit »; *Phys. Rev. Lett.* **95**, p. 030 506 (2005); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.030506>. 129
- [224] O. GUILLOT-NOËL, P. GOLDNER, F. BEAUDOUX, Y. LE DU, J. LEJAY, A. AMARI, A. WALTHER, L. RIPPE & S. KRÖLL; « Hyperfine structure and hyperfine coherent

- properties of praseodymium in single-crystalline $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ by hole-burning and photon-echo techniques »; *Phys. Rev. B* **79**, p. 155 119 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155119>. 129
- [225] A. L. ALEXANDER, J. J. LONGDELL & M. J. SELLARS; « Measurement of the ground-state hyperfine coherence time of $^{151}\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ »; *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, p. 2479–2482 (2007); URL <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.24.002479>. 129, 138
- [226] A. ARCANGELI, M. LOVRIĆ, B. TUMINO, A. FERRIER & P. GOLDNER; « Spectroscopy and coherence lifetime extension of hyperfine transitions in $^{151}\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ »; *Phys. Rev. B* **89**, p. 184 305 (2014); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.184305>. 129, 138, 139, 145
- [227] J. KARLSSON, N. KUNKEL, A. IKESUE, A. FERRIER & P. GOLDNER; « Nuclear spin coherence properties of $^{151}\text{Eu}^{3+}$ and $^{153}\text{Eu}^{3+}$ in a Y_2O_3 transparent ceramic »; *Journal of Physics : Condensed Matter* **29**, p. 125 501 (2017); URL <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648x/aa529a>. 129, 137, 138, 139, 149
- [228] H.-J. LIM, S. WELINSKI, A. FERRIER, P. GOLDNER & J. J. L. MORTON; « Coherent spin dynamics of ytterbium ions in yttrium orthosilicate »; *Phys. Rev. B* **97**, p. 064 409 (2018); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.97.064409>. 130
- [229] L. A. WILLIAMSON, Y.-H. CHEN & J. J. LONGDELL; « Magneto-Optic Modulator with Unit Quantum Efficiency »; *Phys. Rev. Lett.* **113**, p. 203 601 (2014); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.203601>. 132
- [230] R. AHLEFELDT, M. ZHONG, J. BARTHOLOMEW & M. SELLARS; « Minimizing Zeeman sensitivity on optical and hyperfine transitions in $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to extend coherence times »; *Journal of Luminescence* **143**, p. 193 – 200 (2013); ISSN 0022-2313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.04.046>. 139
- [231] P. GOLDNER; « Optical and Spin Relaxations in $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Single Crystals, Transparent Ceramics and Nanoparticles »; Personal report (2017). 140
- [232] R. M. MACFARLANE, A. ARCANGELI, A. FERRIER & P. GOLDNER; « Optical Measurement of the Effect of Electric Fields on the Nuclear Spin Coherence of Rare-Earth Ions in Solids »; *Phys. Rev. Lett.* **113**, p. 157 603 (2014); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.157603>. 140, 149, 162, 174, 183
- [233] P. ZANARDI & M. RASETTI; « Noiseless Quantum Codes »; *Phys. Rev. Lett.* **79**, p. 3306–3309 (1997); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.3306>. 143
- [234] L. VIOLA & S. LLOYD; « Dynamical suppression of decoherence in two-state quantum systems »; *Phys. Rev. A* **58**, p. 2733–2744 (1998); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.58.2733>. 143
- [235] H. Y. CARR & E. M. PURCELL; « Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments »; *Phys. Rev.* **94**, p. 630–638 (1954); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.94.630>. 143
- [236] S. MEIBOOM & D. GILL; « Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times »; *Review of Scientific Instruments* **29**, p. 688–691 (1958); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1716296>; <https://doi.org/10.1063/1.1716296>. 144

- [237] M. F. PASCUAL-WINTER, R.-C. TONGNING, T. CHANELIÈRE & J.-L. LE GOUËT; « Spin coherence lifetime extension in $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$ through dynamical decoupling »; *Phys. Rev. B* **86**, p. 184301 (2012); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.184301>. 145, 148
- [238] J. ZHANG & D. SUTER; « Experimental Protection of Two-Qubit Quantum Gates against Environmental Noise by Dynamical Decoupling »; *Phys. Rev. Lett.* **115**, p. 110502 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.110502>. 145
- [239] T. GULLION, D. B. BAKER & M. S. CONRADI; « New, compensated Carr-Purcell sequences »; *Journal of Magnetic Resonance* (1969) **89**, p. 479 – 484 (1990); ISSN 0022-2364; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2364\(90\)90331-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2364(90)90331-3). 145
- [240] A. M. SOUZA, G. A. ÁLVAREZ & D. SUTER; « Robust Dynamical Decoupling for Quantum Computing and Quantum Memory »; *Phys. Rev. Lett.* **106**, p. 240501 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.240501>. 145, 146
- [241] M. LORETZ, S. PEZZAGNA, J. MEIJER & C. L. DEGEN; « Nanoscale nuclear magnetic resonance with a 1.9-nm-deep nitrogen-vacancy sensor »; *Applied Physics Letters* **104**, p. 033102 (2014); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4862749>; <https://doi.org/10.1063/1.4862749>. 145
- [242] G. S. UHRIG; « Keeping a Quantum Bit Alive by Optimized π -Pulse Sequences »; *Phys. Rev. Lett.* **98**, p. 100504 (2007); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.100504>. 146
- [243] A. M. SOUZA, G. A. ALVAREZ & D. SUTER; « Robust dynamical decoupling »; *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **370**, p. 4748–4769 (2012); URL <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2011.0355>. 146
- [244] W. YANG, Z.-Y. WANG & R.-B. LIU; « Preserving qubit coherence by dynamical decoupling »; *Frontiers of Physics in China* **6**, p. 2–14 (2011); ISSN 2095-0470; URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11467-010-0113-8>. 146
- [245] R. MACFARLANE & R. SHELBY; « Sub-kilohertz optical linewidths of the ${}^7\text{F}_0 \leftrightarrow {}^5\text{D}_0$ transition in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ »; *Optics Communications* **39**, p. 169 – 171 (1981); ISSN 0030-4018; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(81\)90048-1](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(81)90048-1). 150
- [246] R. G. DEVOE, A. WOKAUN, S. C. RAND & R. G. BREWER; « Monte Carlo theory of optical dephasing in $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ »; *Phys. Rev. B* **23**, p. 3125–3138 (1981); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.3125>. 150
- [247] J. STARK; *Nobel Lectures* (Elsevier Publishing Company, Amsterdam) (1967). 160
- [248] R. M. MACFARLANE; « Optical Stark spectroscopy of solids »; *Journal of Luminescence* **125**, p. 156 – 174 (2007); ISSN 0022-2313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.08.012>; festschrift in Honor of Academician Alexander A. Kaplyanskii. 160, 162
- [249] W. B. MIMS; « Electric Field Effects in Spin Echoes »; *Phys. Rev.* **133**, p. A835–A840 (1964); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.133.A835>. 161, 169
- [250] Y. P. WANG & R. S. MELTZER; « Modulation of photon-echo intensities by electric fields : Pseudo-Stark splittings in alexandrite and $\text{YAlO}_3:\text{Er}^{3+}$ »; *Phys. Rev. B* **45**,

- p. 10 119–10 122 (1992); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.10119>. 162, 176
- [251] A. J. MEIXNER, C. M. JEFFERSON & R. M. MACFARLANE; « Measurement of the Stark effect with subhomogeneous linewidth resolution in $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ with the use of photon-echo modulation »; *Phys. Rev. B* **46**, p. 5912–5916 (1992); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.5912>. 162
- [252] R. M. MACFARLANE & A. J. MEIXNER; « Electric-field-modulated photon echoes in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ »; *Opt. Lett.* **19**, p. 987–989 (1994); URL <http://dx.doi.org/10.1364/OL.19.000987>. 162
- [253] H.-J. BRIEGEL, W. DÜR, J. I. CIRAC & P. ZOLLER; « Quantum Repeaters : The Role of Imperfect Local Operations in Quantum Communication »; *Phys. Rev. Lett.* **81**, p. 5932–5935 (1998); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.5932>. 163
- [254] A. I. LVOVSKY, B. C. SANDERS & W. TITTEL; « Optical quantum memory »; *Nature Photonics* **3**, p. 706 EP – (2009); URL <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.231>; review Article. 163
- [255] M. FLEISCHHAUER & M. D. LUKIN; « Dark-State Polaritons in Electromagnetically Induced Transparency »; *Phys. Rev. Lett.* **84**, p. 5094–5097 (2000); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5094>. 164
- [256] A. V. TURUKHIN, V. S. SUDARSHANAM, M. S. SHAHRIAR, J. A. MUSSER, B. S. HAM & P. R. HEMMER; « Observation of Ultraslow and Stored Light Pulses in a Solid »; *Phys. Rev. Lett.* **88**, p. 023 602 (2001); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.023602>. 164
- [257] C. LIU, Z. DUTTON, C. H. BEHROOZI & L. V. HAU; « Observation of coherent optical information storage in an atomic medium using halted light pulses »; *Nature* **409**, p. 490–493 (2001); ISSN 1476-4687; URL <http://dx.doi.org/10.1038/35054017>. 165
- [258] P. GOLDNER, O. GUILLOT-NOËL, F. BEAUDOUX, Y. LE DU, J. LEJAY, T. CHANELIÈRE, J.-L. LE GOUËT, L. RIPPE, A. AMARI, A. WALTHER & S. KRÖLL; « Long coherence lifetime and electromagnetically induced transparency in a highly-spin-concentrated solid »; *Phys. Rev. A* **79**, p. 033 809 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.79.033809>. 165
- [259] N. A. KURNIT, I. D. ABELLA & S. R. HARTMANN; « Observation of a Photon Echo »; *Phys. Rev. Lett.* **13**, p. 567–568 (1964); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.13.567>. 165
- [260] M. AZADEH, C. SJAARDA CORNISH, W. R. BABBITT & L. TSANG; « Efficient photon echoes in optically thick media »; *Phys. Rev. A* **57**, p. 4662–4668 (1998); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.57.4662>. 165
- [261] T. WANG, C. GREINER & T. W. MOSSBERG; « Experimental observation of photon echoes and power-efficiency analysis in a cavity environment »; *Opt. Lett.* **23**, p. 1736–1738 (1998); URL <http://dx.doi.org/10.1364/OL.23.001736>. 165
- [262] J. RUGGIERO, J.-L. LE GOUËT, C. SIMON & T. CHANELIÈRE; « Why the two-pulse photon echo is not a good quantum memory protocol »; *Phys. Rev. A* **79**, p. 053 851 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.79.053851>. 165, 171

-
- [263] N. SANGOUARD, C. SIMON, J. c. v. MINÁŘ, M. AFZELIUS, T. CHANELIÈRE, N. GISIN, J.-L. LE GOUËT, H. DE RIEDMATTEN & W. TITTEL; « Impossibility of faithfully storing single photons with the three-pulse photon echo »; *Phys. Rev. A* **81**, p. 062333 (2010); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.81.062333>. 165
- [264] A. L. ALEXANDER, J. J. LONGDELL, M. J. SELLARS & N. B. MANSON; « Photon Echoes Produced by Switching Electric Fields »; *Phys. Rev. Lett.* **96**, p. 043602 (2006); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.043602>. 165, 166
- [265] B. KRAUS, W. TITTEL, N. GISIN, M. NILSSON, S. KRÖLL & J. I. CIRAC; « Quantum memory for nonstationary light fields based on controlled reversible inhomogeneous broadening »; *Phys. Rev. A* **73**, p. 020302 (2006); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.73.020302>. 166
- [266] G. HÉTET, J. J. LONGDELL, A. L. ALEXANDER, P. K. LAM & M. J. SELLARS; « Electro-Optic Quantum Memory for Light Using Two-Level Atoms »; *Phys. Rev. Lett.* **100**, p. 023601 (2008); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.023601>. 166
- [267] M. P. HEDGES, J. J. LONGDELL, Y. LI & M. J. SELLARS; « Efficient quantum memory for light »; *Nature* **465**, p. 1052 EP – (2010); URL <https://doi.org/10.1038/nature09081>. 166
- [268] B. LAURITZEN, J. c. v. MINÁŘ, H. DE RIEDMATTEN, M. AFZELIUS, N. SANGOUARD, C. SIMON & N. GISIN; « Telecommunication-Wavelength Solid-State Memory at the Single Photon Level »; *Phys. Rev. Lett.* **104**, p. 080502 (2010); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.080502>. 166, 167
- [269] M. AFZELIUS, C. SIMON, H. DE RIEDMATTEN & N. GISIN; « Multimode quantum memory based on atomic frequency combs »; *Phys. Rev. A* **79**, p. 052329 (2009); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.79.052329>. 166, 167
- [270] M. SABOONI, S. T. KOMETA, A. THURESSON, S. KRÖLL & L. RIPPE; « Cavity-enhanced storage—preparing for high-efficiency quantum memories »; *New Journal of Physics* **15**, p. 035025 (2013); URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/15/3/035025>. 166
- [271] M. BONAROTA, J.-L. L. GOUËT & T. CHANELIÈRE; « Highly multimode storage in a crystal »; *New Journal of Physics* **13**, p. 013013 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/1/013013>. 166
- [272] N. TIMONEY, I. USMANI, P. JOBEZ, M. AFZELIUS & N. GISIN; « Single-photon-level optical storage in a solid-state spin-wave memory »; *Phys. Rev. A* **88**, p. 022324 (2013); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.88.022324>. 167
- [273] J. JIN, J. A. SLATER, E. SAGLAMYUREK, N. SINCLAIR, M. GEORGE, R. RICKEN, D. OBLAK, W. SOHLER & W. TITTEL; « Two-photon interference of weak coherent laser pulses recalled from separate solid-state quantum memories »; *Nature Communications* **4**, p. 2386 EP – (2013); URL <https://doi.org/10.1038/ncomms3386>; article. 167
- [274] V. DAMON, M. BONAROTA, A. LOUCHET-CHAUVET, T. CHANELIÈRE & J.-L. L. GOUËT; « Revival of silenced echo and quantum memory for light »; *New Journal of Physics* **13**, p. 093031 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/9/093031>. 167

-
- [275] J. DAJCZGEWAND, R. AHLEFELDT, T. BÖTTGER, A. LOUCHET-CHAUVET, J.-L. L. GOUËT & T. CHANELIÈRE; « Optical memory bandwidth and multiplexing capacity in the erbium telecommunication window »; *New Journal of Physics* **17**, p. 023 031 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/17/2/023031>. 167, 168
- [276] M. M. MINNEGALIEV, K. I. GERASIMOV, R. V. URMANCHEEV & S. A. MOISEEV; « Quantum memory in the revival of silenced echo scheme in an optical resonator »; *Quantum Electronics* **48**, p. 894–897 (2018); URL <http://dx.doi.org/10.1070/qel16762>. 168
- [277] Y. FU, M.-F. WANG & Y.-Z. ZHENG; « Cavity-assisted revival of silenced echo quantum memory »; *Optics Communications* **321**, p. 162 – 166 (2014); ISSN 0030-4018; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2014.01.036>. 168
- [278] D. L. MCAUSLAN, P. M. LEDINGHAM, W. R. NAYLOR, S. E. BEAVAN, M. P. HEDGES, M. J. SELLARS & J. J. LONGDELL; « Photon-echo quantum memories in inhomogeneously broadened two-level atoms »; *Phys. Rev. A* **84**, p. 022 309 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.84.022309>. 168
- [279] A. ARCANGELI, A. FERRIER & P. GOLDNER; « Stark echo modulation for quantum memories »; *Phys. Rev. A* **93**, p. 062 303 (2016); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.93.062303>. 169, 170, 172
- [280] N. KUNKEL, A. FERRIER, C. W. THIEL, M. O. RAMÍREZ, L. E. BAUSÁ, R. L. CONE, A. IKESUE & P. GOLDNER; « Rare-earth doped transparent ceramics for spectral filtering and quantum information processing »; *APL Materials* **3**, p. 096 103 (2015); URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4930221>; <https://doi.org/10.1063/1.4930221>. 175
- [281] A. BATALOV, C. ZIERL, T. GAEBEL, P. NEUMANN, I.-Y. CHAN, G. BALASUBRAMANIAN, P. R. HEMMER, F. JELEZKO & J. WRACHTRUP; « Temporal Coherence of Photons Emitted by Single Nitrogen-Vacancy Defect Centers in Diamond Using Optical Rabi-Oscillations »; *Phys. Rev. Lett.* **100**, p. 077 401 (2008); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.077401>. 186
- [282] T. ZHONG, J. M. KINDEM, J. G. BARTHOLOMEW, J. ROCHMAN, I. CRAICIU, E. MIYAZONO, M. BETTINELLI, E. CAVALLI, V. VERMA, S. W. NAM, F. MARSILI, M. D. SHAW, A. D. BEYER & A. FARAON; « Nanophotonic rare-earth quantum memory with optically controlled retrieval »; *Science* **357**, p. 1392–1395 (2017); ISSN 0036-8075; URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.aan5959>; <https://science.sciencemag.org/content/357/6358/1392.full.pdf>. 186
- [283] O. GOBRON, K. JUNG, N. GALLAND, K. PREDEHL, R. L. TARGAT, A. FERRIER, P. GOLDNER, S. SEIDELIN & Y. L. COQ; « Dispersive heterodyne probing method for laser frequency stabilization based on spectral hole burning in rare-earth doped crystals »; *Opt. Express* **25**, p. 15 539–15 548 (2017); URL <http://dx.doi.org/10.1364/OE.25.015539>. 190
- [284] M. J. THORPE, L. RIPPE, T. M. FORTIER, M. S. KIRCHNER & T. ROSEN BAND; « Frequency stabilization to 6×10^{-16} via spectral-hole burning »; *Nature Photonics* **5**, p. 688 EP – (2011); URL <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.215>; article. 190

- [285] R. PIERRAT, R. CARMINATI & J.-L. LE GOUËT; « Photon echoes in strongly scattering media : A diagrammatic approach »; Phys. Rev. A **97**, p. 063816 (2018); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.97.063816>. 200

RÉSUMÉ

Les technologies optiques quantiques utilisent la lumière pour transmettre des données et contrôler d'autres systèmes quantiques. Elles offrent des avancées radicales dans les communications ultra-sécurisées, les capteurs dépassant les limites classiques et la simulation de systèmes quantiques. Ces applications exigeantes technologiquement nécessitent des systèmes à degrés de liberté quantiques multiples pouvant être interfacés à la fois avec la lumière et d'autres systèmes quantiques. Les cristaux massifs dopés terre rare disposent de propriétés quantiques intéressantes à cet effet. Dans les nanomatériaux comme l'oxyde d'yttrium dopé à l'euporium $Y_2O_3:Eu^{3+}$, ces propriétés tirent parti d'une grande versatilité en termes de forme, taille et structure, et permettraient la construction et la mise en place de systèmes capables d'être couplés à des microcavités optiques ou des centres nanoscopiques comme le graphène. De tels matériaux peuvent être obtenus sous forme de nanoparticules par une approche *bottom-up*, permettant une grande flexibilité de morphologie, de taille et de composition. Ceci est nécessaire pour un contrôle très fin des processus de déphasage et le couplage à d'autres systèmes quantiques qui requièrent des particules dont la taille avoisine la centaine de nanomètre. De nouvelles stratégies et moyens ont été mis en œuvre pendant ce doctorat pour réduire la taille des nanoparticules tout en préservant leurs propriétés optiques. Bien que les systèmes nanométriques pâtissent de temps de cohérence courts, a priori liés au rapport surface – volume élevé et à la prévalence d'impuretés introduites par leurs synthèses, des méthodes permettant d'augmenter ce temps et d'obtenir des échelles de temps de cohérence suffisamment longues pour être exploitée dans des démonstrations scientifiques avancées ont été développées et étudiées. La caractérisation de la cohérence optique et nucléaire dans des nanoparticules de différentes tailles est faite par spectroscopie optique cohérente à très haute résolution. Elle permet d'inférer les mécanismes particuliers de déphasage liés aux différentes méthodes d'extension du temps de cohérence et d'augmenter la connaissance de la relation structure – propriétés du matériau. Les nanoparticules sont enfin utilisées pour mettre en place un protocole de stockage cohérent, multimodal et haute-fidélité de la lumière par modulation Stark d'écho de photon. Une telle application est prometteuse dans le domaine des technologies quantiques et ouvre la voie au stockage quantique de photons uniques.

MOTS CLÉS

Terres rares, Nanocristaux, Réduction de taille, Spectroscopie optique cohérente, Technologies quantiques

ABSTRACT

Optical quantum technologies use light to transmit data and control other quantum systems. They offer radical breakthrough in the fields of ultra-secured communications, sensing beyond classical limit and simulation of quantum systems. Those highly-demanding applications need systems with multiple quantum degrees of freedom interfaced with both light and other quantum systems. Rare earth doped bulk crystals have shown interesting properties towards this aim. In nanomaterials like europium doped yttrium oxide $Eu^{3+}:Y_2O_3$, these properties benefit from the versatility in shape, size, structure and could allow building quantum hybrid systems capable of coupling to microcavities or to nanoscopic centers such as graphene. Such materials can be made by a bottom up approach which allows large flexibility in morphology, size and composition. This is particularly necessary to have a fine control of dephasing processes and coupling to other systems which require small nanoparticles of about a hundred nanometers diameter. New strategies have been implemented during this work in order to reduce the size of the nanoparticles while preserving their optical properties. Although such nanosystems often suffer from low coherence times related to the high surface to volume ratio or even the increase of impurities and strains introduced by the synthesis, methods enabling the increase of coherence time were developed and studied. Characterization of nuclear and optical coherence is made by high resolution optical coherent spectroscopy. It allows to infer particular dephasing mechanisms linked to the different methods used to increase the coherence time and gain knowledge in the structure—properties relation of the material. The nanoparticles are finally used to implement a multi-modal, high fidelity and coherent storage protocol based on Stark modulated photon echoes. Such application is promising in the field of quantum technologies and open the door to a quantum storage at the single photon level.

KEYWORDS

Rare Earth Ions, Nanocrystals, Size reduction, Coherent Optical Spectroscopy, Quantum technologies