Cristaux dopés ytterbium pour les technologies quantiques et l'analyse spectrale à très haute résolution

Eloïse Lafitte-Houssat

▶ **To cite this version:**

Eloïse Lafitte-Houssat. Cristaux dopés ytterbium pour les technologies quantiques et l'analyse spectrale à très haute résolution. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSLC003 . tel-03956343

HAL Id: tel-03956343
https://pastel.hal.science/tel-03956343

Submitted on 25 Jan 2023

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.

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Cristaux dopés ytterbium pour les technologies quantiques et l'analyse spectrale à très haute résolution

Ytterbium doped crystals for quantum technologies and high resolution spectral analysis

Soutenue par

Eloïse Lafitte-Houssat

Le 24 février 2022

École doctorale n°397

Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité

Chimie des Matériaux

Composition du jury :

Matias VELAZQUEZ Directeur de recherche, Simap - Grenoble INP	*Président du jury*
Wolfgang TITTEL Professeur, TU Delft / Université de Genève	*Rapporteur*
Patrice CAMY Professeur, Cimap - Ensicaen	*Rapporteur*
Signe SEIDELIN Maître de conférences, Institut Néel - Université Grenoble Alpes	*Examinatrice*
Hugues de RIEDMATTEN Professeur, ICFO - Institut des sciences photoniques de Catalogne	*Examinateur*
Philippe GOLDNER Directeur de recherche, Chimie ParisTech - Université PSL, Institut de Recherche de Chimie Paris	*Directeur de thèse*

Chimie Paris ParisTech

PSL RESEARCH UNIVERSITY PARIS

À ma mère, Laure.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier les prestigieux membres de mon jury de thèse : Wolfgang Tittel, Patrice Camy, Signe Seidelin, Hugues de Riedmatten, et Matias Velazquez. Votre lecture assidue de mon manuscrit, et la pertinence de nos échanges au cours de la soutenance, ont été grandement appréciées. Un merci tout particulier à Matias qui a présidé ce jury, et qui a suivi avec bienveillance et rigueur chaque péripétie de cette thèse, en comité de suivi annuel ou en conférence.

Merci à Michel Mortier, directeur de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, et à Gérard Aka, chef de l'équipe MPOE, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire à Chimie Paris, ainsi que Pascale Nouchi, qui m'avait ouvert les portes de l'équipe LOTS à Thales. J'aimerais également remercier Philippe Adam et Sylvie Paolacci-Riera de l'Agence Innovation Défense (Direction Générale de l'Armement) pour leur suivi successif, mais toujours attentif de ma thèse.

Un grand merci à Philippe Goldner, mon directeur de thèse. Ce fut 3 ans de surprises, de découvertes, d'échanges, et de très bons moments ! Tu as toujours répondu présent pour mes questions, et ton soutien et ta confiance m'ont permis de tenir bon dans les périodes difficiles de ce doctorat. L'équipe CQSD a encore de beaux jours devant elle, et j'en retiendrai un encadrement et une ambiance très sympathiques.

Un autre grand merci à mon co-encadrant Alban Ferrier. Ta vaste connaissance en cristallogenèse n'a d'égale que ta connaissance en musique ringarde des années 80, et chaque croissance Czochralski restera un très bon souvenir. Merci pour ton soutien et ta rigueur, c'est grâce à toi que j'ai pu tenir bon, et voir enfin ces dislocations ! À bientôt à l'accrobranche ou autour d'un bol de ramen.

Merci à Loïc Morvan et Perrine Berger de LOTS. Bien que mes travaux m'aient gardée en majorité à Chimie Paris, nos discussions étaient toujours très enrichissantes, et j'espère que l'analyseur spectral à base d'ytterbium pourra voir le jour en chair et en os ! Merci également à toi Sacha. Tu as rejoins TRT en cours de route, mais tu n'étais jamais bien loin depuis le début de ma thèse. Merci pour ton aide sur Matlab, tes mails bienveillants et tes remarques toujours pertinentes.

Merci aux autres membres de CQSD, Alexandre et Diana. Merci à tous les deux pour votre bonne humeur, votre aide précieuse en caractérisation ou en spectroscopie, et les bons moments autours de croissants ou de cacahouètes. Merci Diana pour tes superbes idées de group activity, la barre commence à être haute ! Also a big thank you to Federico. You arrived at my worst, but I think we made a pretty good team in the end. Thank you for the neverending plotting and fitting of the data, you are now officially the ytterbium person in the lab !

J'aimerais également remercier l'ensemble des laboratoires MPOE et PCMTH pour leur

aide scientifique, mais également pour les bons souvenirs que je garderai de cette aventure à l'IRCP. Merci Marie-Hélène pour ton aide technique et les discussions chiffons, merci Jean-François pour ton expertise à l'atelier et les concerts avec le *Crystal Band*, merci à Nadia et Laurent pour leur aide précieuse en RPE ... et à tous les autres personnels ou enseignants de l'école que j'ai pu côtoyer depuis 6 ou 3 ans, et que je retrouverai toujours avec plaisir.

Merci à Mikael Afzelius et son équipe de l'Université de Genève, pour cette collaboration fructueuse autour de ce fameux isotope ^{171}Yb. Du plus au moins dopé, j'espère que d'autres mystères de nos échantillons pourront être résolus. Merci également aux équipes des professeurs Mike F. Reid, de l'Université de Canterbury, Roman Kolesov, de l'Université de Stuttgart, et John J.L. Morton, de l'University College of London, pour ces collaborations enrichissantes.

Merci à tous mes amis, tout d'abord au laboratoire avec l'ATCP : Christelle, Nao, et Ersan. Le meilleur bureau et les meilleures soirées ! Je n'oublie pas Marion, Pierre, Alexandre, et Victor, qui nous ont initié à la bonne humeur du laboratoire et des folles soirées à l'ENS ou ailleurs. Merci à Mamie Gâteau, le Trouple, et Maud, pour votre soutien inébranlable et les innombrables souvenirs qu'on a ensemble, et qu'il nous reste à écrire ! Un merci tout particulier à Nao. On se suit depuis le Japon, et quelles aventures on a vécu ! Tu as été le meilleur co-thésard possible, merci pour tout.

Merci Ersan, ces trois ans auraient été bien plus difficiles sans toi, et je n'oublierai jamais ton soutien indéfectible. Merci pour ton écoute, ta compréhension, ton humour, ta gentillesse, et tout le reste.

Merci enfin à ma famille et aux amis proches. Ces trois ans ont été marqués par des disparitions tragiques, et j'aimerais rendre hommage à ma maman Laure, mon papi Robert, et mon grand-père Michel. Vous avez tous contribué à forger la personne que je suis aujourd'hui, et j'espère vous rendre fiers. Merci pour tout ce que vous m'avez apporté, et les années inoubliables passées ensemble. Merci à vous, Papa, Basil, et Matéa, qui avez été au plus près de moi pendant cette thèse. Merci pour votre soutien et votre amour.

Table des matières

Introduction **9**

I Les ions de terres rares pour les technologies quantiques **19**
I.1 Structure énergétique des ions de terres rares 19
I.1.1 Orbitales 4f 19
I.1.2 Hamiltonien des ions Kramers à spin nucléaire 21
I.1.2.1 Contributions principales 22
I.1.2.2 Perturbations : l'Hamiltonien de spin 22
I.2 Grandeurs d'intérêt et élargissements 24
I.2.1 Largeur homogène 24
I.2.2 Largeur inhomogène 29
I.2.3 Revue de la littérature 30
I.3 Application des terres rares dans les technologies quantiques 31
I.3.1 Conditions nécessaires à leur utilisation 31
I.3.2 Les mémoires quantiques pour l'ordinateur de demain 32
I.3.3 L'analyse spectrale pour la détection à haute résolution de signaux radiofréquences 37
I.3.3.1 Analyseur photographique 38
I.3.3.2 Analyseur arc-en-ciel 39
I.4 Le monocristal de ^{171}Yb:YSO 40
I.4.1 L'ion ytterbium 40
I.4.2 La matrice Y_2SiO_5 41
I.4.3 Défauts potentiels dans le cristal 43
I.4.4 Le système ^{171}Yb:YSO faiblement dopé 44
I.5 À retenir 45

II Croissance et développements expérimentaux **47**
II.1 Fabrication de monocristaux 47
II.1.1 Croissance à partir de l'état fondu 47
II.1.2 Développement de la méthode Czochralski 51
II.2 Élaboration de monocristaux par la méthode Czochralski 56
II.2.1 Description des montages présents au laboratoire 56
II.2.2 Préparation des précurseurs 58
II.2.3 Déroulement d'une croissance 59
II.3 Mise en forme et description des échantillons 61
II.3.1 De la boule aux échantillons 61
II.3.2 Échantillons utilisés au cours de la thèse 62
II.4 À retenir 65

III Largeur inhomogène optique et de spin **67**
III.1 Contexte de l'étude . . . 67
III.2 Largeur inhomogène optique . . . 68
III.2.1 Détermination expérimentale . . . 68
III.2.2 Influence du dopage . . . 70
III.2.3 Influence de l'atmosphère de croissance . . . 74
III.2.4 Recherche de la source d'élargissement inhomogène . . . 75
III.2.4.1 Comportement en température . . . 75
III.2.4.2 Impuretés dans les cristaux . . . 76
III.2.4.3 Défauts étendus . . . 78
III.2.4.4 Mise en évidence des dislocations . . . 82
III.3 Largeur inhomogène de spin . . . 85
III.3.1 Résonance paramagnétique électronique . . . 86
III.3.2 Comparaison entre les échantillons . . . 87
III.3.3 Détermination des grandeurs g et $g\Delta g$ . . . 89
III.3.4 Conditions optimales pour les applications en technologie quantique . . . 93
III.4 À retenir . . . 94

IV Creusement de trou spectral dans le système ^{171}Yb:YSO **97**
IV.1 Principe et intérêt des trous spectraux . . . 97
IV.1.1 Creusement de trou spectral . . . 97
IV.1.1.1 Principe . . . 97
IV.1.1.2 Montage expérimental . . . 98
IV.1.2 Mesure haute résolution de la largeur du trou spectral . . . 102
IV.1.3 Mesure de $T_{1,spin}$ . . . 104
IV.1.4 Enjeux dans les technologies quantiques . . . 105
IV.2 Optimisation de $T_{1,spin}$ . . . 108
IV.2.1 Influence du dopage . . . 108
IV.2.2 Influence de l'atmosphère de croissance . . . 112
IV.2.3 Étude de la transition interrogée . . . 113
IV.3 Comportement en température . . . 116
IV.4 Potentiel de ^{171}Yb:YSO pour les applications en technologies quantiques . . . 120
IV.5 À retenir . . . 122

V Étude de la cohérence dans le système ^{171}Yb:YSO **123**
V.1 Étude du temps de cohérence . . . 123
V.1.1 Principe de la mesure . . . 123
V.1.2 Montage expérimental . . . 125
V.1.3 Principe du découplage dynamique . . . 129
V.2 Optimisation du temps de cohérence . . . 131
V.2.1 Influence du dopage . . . 131
V.2.2 Influence de l'atmosphère de croissance . . . 133
V.2.3 Étude de la transition interrogée . . . 135
V.3 Comportement en température . . . 138
V.4 Potentiel pour les applications en technologies quantiques . . . 141
V.5 À retenir . . . 142

VI Étude spectroscopique de ^{171}Yb dans la matrice $LiNbO_3$ **143**
VI.1 Intérêt de $LiNbO_3$ . . . 143
VI.1.1 Motivation . . . 143
VI.1.2 Échantillons utilisés . . . 147
VI.2 Absorption et émission . . . 149

VI.3 Creusement de trou spectral 151
VI.3.1 Symétrie du cristal 151
VI.3.2 Structure sous champ magnétique 151
VI.3.3 Comparaison de la largeur du trou par rapport aux guides d'onde implantés 154
VI.3.4 Temps de vie du trou et comportement en température 156
VI.4 Résonance magnétique détectée optiquement 158
VI.5 Étude de la cohérence 159
VI.5.1 Écho de photon à 2 impulsions 159
VI.5.2 Écho de photon à 3 impulsions 164
VI.6 À retenir 166

Conclusion **169**

Annexes **173**

Introduction

Quel est l'intérêt des technologies quantiques ?

L'avènement de la "suprématie quantique", annoncée par Google en 2019 [1] anime depuis longtemps bon nombre de chercheurs, mais aussi réalisateurs ou écrivains de science-fiction. Nous vivons actuellement la seconde révolution quantique, et celle-ci promet des avancées considérables en terme de puissance de calcul [2], de détection [3], de simulation [4], et de moyens de communication [5]. Le projet européen Quantum Flagship estime par exemple qu'un réseau internet quantique de communication pourra voir le jour dans 10 ans [6]. La première révolution quantique a pris place au siècle dernier, et a pour origine la découverte de la dualité onde-corpuscule de la lumière. La naissance de la photonique, des lasers ou encore des semi-conducteurs, a participé à un essor technologique immense, qui porte ses fruits dans notre quotidien. Des transistors toujours plus miniaturisés et performants composent les smartphones et autres objets connectés, et les lasers de puissance ou de précision continuent de servir l'humanité dans le domaine médical ou encore la recherche nucléaire [7].

La seconde révolution quantique propose d'exploiter des propriétés plus abstraites de la mécanique quantique, dont la superposition, ou l'intrication d'états. Par exemple, l'ordinateur classique comporte deux briques élémentaires, 0 et 1, à partir desquelles est construite l'information. Ces bits sont réalisés grâce à des circuits électroniques, et des opérations logiques peuvent être réalisées de manière successive. Dans le domaine quantique, ce ne sont plus seulement deux états qui sont utilisés, mais l'infinité de combinaisons linéaires de ceux-ci, créant ce

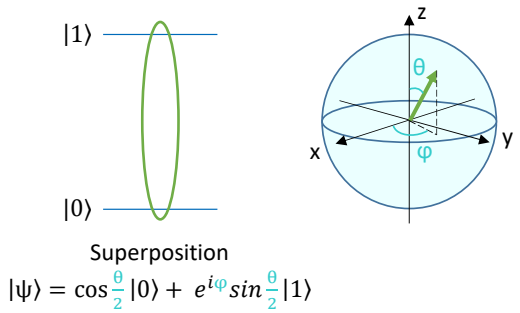


FIGURE 1 – Description d'un état quantique de superposition dans la sphère de Bloch.

Cette représentation sera reprise dans le manuscrit pour décrire les manipulations effectuées au sein des transitions optiques du système, mais il apparaît d'ores et déjà que cette multiplicité des états quantiques contraste fortement avec la binarité de l'information classique. Les algorithmes quantiques utilisent ainsi cette capacité pour réaliser plusieurs opérations en parallèle, et profiter d'un gain de temps considérable. Par exemple, pour chercher un élément dans une base de données de n entrées, le nombre d'opérations varie linéairement avec n. Dans le cas d'un algorithme quantique, d'après le protocole développé par Grover [8], la recherche se fait de manière bien plus économe en nombre d'opérations, avec une variation de l'ordre de $O(\sqrt{n})$. Les algorithmes quantiques ne permettent cependant pas d'identifier directement l'entrée recherchée, mais déterminent laquelle a la plus grande probabilité d'être correcte (approche probabiliste et non déterministe). Plusieurs itérations de l'algorithme permettent simplement de vérifier que la recherche est fructueuse. Un autre exemple concerne les algorithmes permettant de factoriser les grands nombres en facteurs premiers. Cette application est fondamentale puisqu'elle entre en jeu dans les protocoles de cryptographie actuels [9]. Les algorithmes classiques ne sont pas capables de décomposer un nombre de plus de 250 chiffres en un temps suffisant (supposé proportionnel à l'exponentielle du nombre de chiffres), et c'est sur cette limite qu'est basé le cryptage RSA, qui permet notamment de protéger les données bancaires. Avec un algorithme quantique, dont celui proposé théoriquement par Shor [10], il serait possible de factoriser en quelques minutes des nombres composés de millions de chiffres, ce qui pourrait rendre obsolète le chiffrage RSA.

Bien que les efficacités aient longtemps été limitées technologiquement par un faible nombre de qubits disponibles [11], des progrès remarquables ont été effectués ces dernières années. Un processeur de 53 qubits a été proposé par Google, qui réalise en 200 secondes ce qu'un ordinateur classique accomplirait en 10000 ans [1]. Un autre processeur réalisé par des équipes de recherche chinoises permet d'exploiter 66 qubits, et démontre un gain de temps d'un facteur 10^5 sur un algorithme particulier [12]. Ces exemples ne portent cependant que sur des algorithmes très particuliers, sans réelles applications. En effet, une cinquantaine de qubit reste un nombre assez faible pour tenir les promesses théoriques faites pour la factorisation. D'après l'engouement des communautés scientifiques pour ce domaine, des systèmes permettant de manier des milliers de qubits devraient voir le jour d'ici quelques années, limite à partir de laquelle l'information quantique sera en pratique compétitive [13]. Les autres grandes applications de la mécanique quantiques sont par exemple la détection quantique [14], qui promet d'augmenter la sensibilités des détecteurs dans le domaine médical ou encore des transports. La simulation quantique de systèmes complexes peut également atteindre des performances spectaculaires par rapport aux outils classiques. Un simulateur photonique a été récemment réalisé dans un laboratoire en Chine, et permet d'utiliser des photons optiques pour de premières simulations 10^{14} fois plus rapides qu'avec un super-ordinateur classique [15]. Enfin, le dernier grand domaine applicatif des technologies quantiques est le développement d'un réseau de communication. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans la volonté de construire un tel réseau quantique, dont les performances potentielles pourraient bien révolutionner le domaine des communications [16]. Plus particulièrement, la nécessité de construire des mémoires quantiques de la meilleure qualité possible, constitue l'un des objectifs de ce doctorat. Ces briques servent de relai à l'information quantique dans un réseau de communication, et leur fonctionnement au sein des répéteurs quantiques sera expliquée plus en détails dans le Chapitre 1. Elles permettent notamment de conserver la superposition des états, dont la durée de vie est appelée temps de cohérence.

Différents systèmes offrent une plateforme pour la superposition d'états quantiques, et possèdent chacun leurs avantages et leurs limites expérimentales [17, 18]. Des exemples relatifs à chaque plateforme sont présentés en Figure 2. Pour servir de support à l'information

quantique, il faut que les deux états soient distinguables l'un de l'autre. Les deux exemples mentionnés précédemment ayant démontré une cinquantaine de qubits sont des processeurs fabriqués à partir de supraconducteurs, souvent sous forme de multicouches [19]. Profitant de la maturité technologique de la première révolution quantique, ces qubits supraconducteurs à basse température permettent d'ores et déjà d'atteindre des performances remarquables, et les états du qubit sont ici les niveaux d'énergie d'un circuit électronique comportant une jonction de Josephson. Cependant, ces qubits sont spatialement étendus (autour du mm^3), et leur nombre et leur intégration sont donc limités dans un dispositif quantique. De plus, ils ne sont pas adressables optiquement, ce qui rend plus difficile leur exploitation, notamment à très basse température (les nombreux câbles utilisés doivent supporter ces conditions extrêmes, et les connexions souffrent de pertes importantes).

Le fait de ne pas pouvoir coupler ces qubits au domaine optique est particulièrement limitant

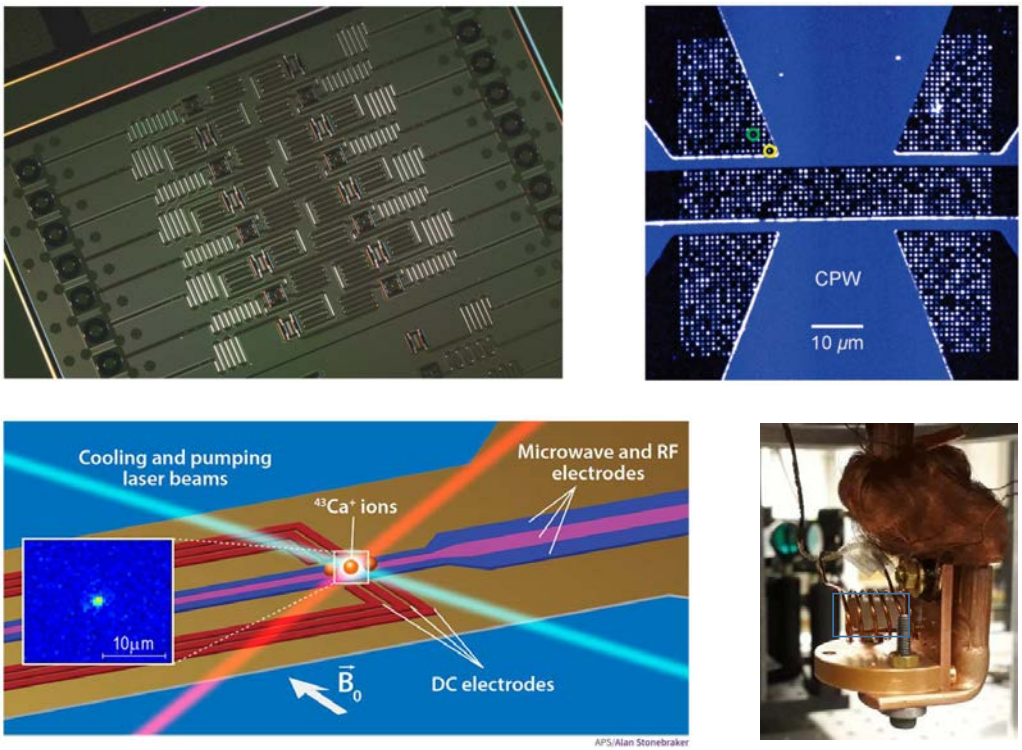


FIGURE 2 – Exemple des différentes plateformes utilisées pour créer des qubits : ensemble de qubits supraconducteurs développés par IBM (haut, gauche), piégeage d'un ion $^{43}Ca^+$ (bas, gauche), ensemble de centres NV identifiés par photoluminescence (haut, droite), et cristal de ^{171}Yb:YSO placé au centre d'une bobine sur un support pour cryostat (bas, droite).Les images sont extraites de [20–23].

pour les communications quantiques ou l'analyse spectrale de signaux radiofréquence, qui sont les deux applications visées dans ces travaux de thèse. En effet, s'il est possible d'interagir avec le système à une longueur d'onde proche de l'infra-rouge, le réseau de fibre optique déjà présent pour la communication classique pourra être exploité. Plusieurs plateformes permettent d'interagir avec les qubits dans le domaine optique. La première est plutôt utilisée pour le traitement de l'information quantique et la simulation. Les ions piégés par un champ électrique permettent en effet de manipuler le qubit créé à partir des transitions de l'ion grâce à un laser [24, 25]. Ce système permet généralement d'effectuer des opérations avec une grande fidélité. Le volume nécessaire à un piège est de l'ordre du μm^3, mais les ions sont généralement plus séparés spatialement pour l'adressage optique. Les ions sont entourés par du vide et souffrent donc peu des perturbations de l'environnement, mais leur intégration est difficile, et la mise en échelle demeure problématique. Des études ont néanmoins été récemment menées

pour améliorer l'intégrabilité de ce système, avec par exemple l'intégration d'atomes froids de ^{87}Ru sur puce [26, 27].

Enfin, la dernière plateforme concerne les centres colorés dans les solides, dans lesquels les qubits sont établis entre des niveaux de transitions électroniques ou de spin [28]. Ceux-ci peuvent être de différentes natures. Les lacunes de carbone couplées à un atome substitutionnel d'azote dans le diamant peuvent par exemple être utilisées pour stocker de l'information quantique ou servir de capteur [29]. Les deux états utilisés pour construire le qubit sont les niveaux d'une transition de spin électronique à basse température (cohérence allant jusqu'à 0.6 s par découplage avec l'environnement [30]), mais ce système possède déjà des temps de cohérence de l'ordre de la ms à température ambiante [31]. Des temps de stockage longs sont possibles, mais le centre NV n'est pas adressable à une longueur d'onde proche de l'infra-rouge, limitant les pertes dans les fibres optiques. De plus, la transition à zéro phonon est faible, donc difficile à exploiter à grande échelle. Pour établir un réseau de communication quantique, il faudrait à la fois implémenter des nanostructures pour augmenter le taux de répétition de la mesure, et donc le rapport signal/bruit (dispositifs photoniques ou cavités), mais aussi convertir la longueur d'onde du qubit. L'inconvénient principal de ce système est de plus que les supports aux qubits sont des centres uniques, ce qui limite le multiplexage. Des travaux plus récents sur des lacunes de Si dans le carbure de silicium ont également démontré le potentiel de ces centres uniques pour l'utilisation de qubits dans des mémoires quantiques [32, 33].

Les centres qui vont particulièrement nous intéresser sont en réalité des impuretés insérées dans une matrice cristalline : les ions de terres rares. Ceux-ci sont composés de l'yttrium, du scandium, ainsi que de la période des lanthanides dans le tableau périodique des éléments. Ces matrices dopées sont particulièrement utiles pour réaliser des mémoires quantiques, composants indispensables au réseau de communication quantique à longue distance. Les ions sont insérés dans une matrice souvent transparente dans le visible - proche IR, ce qui permet de manipuler le qubit optiquement, et de profiter dans certains cas de transitions nucléaires particulièrement longues pour stocker l'information. En effet, même si les perturbations de l'environnement sont subies ici, par rapport aux ions piégés, les orbitales mises en jeu sont fortement écrantées par les orbitales pleines plus extérieures. Grâce à la grande densité d'ions qui peuvent être insérés dans la matrice, des quantités très élevées de qubits sont accessibles, ce qui permet par exemple de stocker beaucoup de photons. Ils sont également plus facilement intégrables, et permettent d'imaginer de nombreuses architectures différentes, comme nous le verrons dans le Chapitre 1.

Une autre application liée aux technologies quantiques mais qui n'exploite pas les qubits à proprement parler est l'analyse spectrale de signaux radio-fréquence (RF). Pour cette application, les raies spectrales fines des ions de terres rares peuvent être utilisées pour discriminer à haute résolution des signaux RF sur porteuse optique, et permettent un traitement à large bande, et en temps réel [34]. Les différentes configurations possibles pour cette analyse seront présentées dans le Chapitre 1. En servant de processeur pour le signal, le cristal dopé aux ions de terres rares permet d'atteindre des performances sans équivalent dans le domaine électronique. La seconde grande problématique de ces travaux de thèse est donc de produire un matériau permettant d'exploiter au mieux les propriétés des terres rares pour l'analyse spectrale et son cahier des charges spécifique, et d'en estimer les conditions d'utilisation optimales. Cet axe de recherche s'inscrit au sein de l'expertise de l'équipe LOTS de Thales TRT à Palaiseau, dans la continuité des résultats obtenus lors du PEA Valerian, en collaboration avec l'IRCP.

Comment exploiter les ions de terres rares ?

Les ions de terres rares, dont les propriétés seront décrites plus en détail dans le Chapitre 1, peuvent être insérés dans différents types de matériaux, dont l'échelle caractéristique varie entre le nm et le cm. Nous nous attacherons à décrire ici les matrices d'insertion oxydes, ces dernières représentant la majorité des exemples de systèmes étudiés pour les technologies quantiques.

La première possibilité consiste à utiliser des voies de synthèses chimiques pour fabriquer des nanoparticules, de l'ordre de la centaine de nm. Des nanoparticules de Pr^{3+}:Y_2O_3 [35], ou de Eu^{3+}:Y_2O_3 ont par exemple été synthétisées [36, 37], et un protocole de mémoire quantique a pu être implémenté avec succès [38]. L'avantage de ce système de faible dimension est la possibilité de l'intégrer dans des cavités pour augmenter le signal des émetteurs [39], réalisé par exemple pour des nanoparticules à base d'erbium. Cependant, la qualité cristalline peut être un frein à l'utilisation d'une telle plateforme. En effet, les surfaces libres sont nombreuses et engendrent des perturbations, et de la diffusion aux interfaces, néfastes pour le stockage d'information quantique. À l'heure actuelle, ces matérieux prometteurs ne permettent pas d'envisager une utilisation dans des systèmes de mémoire, leur temps de cohérence étant trop faible. À noter que des travaux récents ont pu démontrer le potentiel d'ions d'europium insérés dans des complexes moléculaires [40]. Ceux-ci ont par exemple pu être utilisés pour réaliser un stockage optique cohérent sur une durée atteignant la μs [41].

En augmentant légèrement la taille du matériau, et en rajoutant deux dimensions, il est possible d'imaginer des structures un peu moins sujettes aux perturbations venant des surfaces libres, mais tout aussi intégrables [42] : les couches minces dopées aux ions de terres rares. Celles-ci font typiquement entre la centaine de nm et quelques dizaines de μm. Différents types de dépôts chimiques ou physiques peuvent être utilisés : MBE (Molecular Beam Epitaxy) [43] pour fabriquer des couches épitaxiées à base d'erbium, ou encore ALD (Atomic Layer Deposition) [44] ou CVD (Chemical Vapour Deposition) [45] pour des couches polycristallines de Eu^{3+}:Y_2O_3. Ces couches minces sont prometteuses pour l'intégration dans des dispositifs photoniques, ce qui a fait l'objet du projet européen SQUARE (https://square.phi.kit.edu/). Malgré la difficulté à obtenir l'épitaxie par CVD, des performances encourageantes ont été mises en lumière, notamment en terme de temps de stockage de la cohérence (capacité à conserver l'information quantique intacte) [46]. Il est également possible de coupler les couches minces à d'autres matériaux pour créer des systèmes hybrides, par exemple avec du graphène [47], ou encore y enfouir des nanoparticules et exalter leur signal grâce à une cavité gravée dans une fibre optique [48].

Enfin, le type de matériau retenu pour ces travaux de thèse est la plateforme la plus classique, et donc la plus utilisée aujourd'hui : le monocristal massif dopé aux ions de terres rares. Grâce à une structure 3D sans interface, et contenant très peu de défauts, cette plateforme offre les meilleures performances parmi toutes les possibilités énumérées précédemment. Les différentes techniques de croissance, ainsi que les avancées qui ont permis d'aboutir à des qualités cristallines élevées seront décrites dans le Chapitre 2. Les dimensions des échantillons sont plus importantes, plutôt de l'ordre de quelques centaines de mm^3. Une comparaison des différents systèmes utilisés pour étudier Eu:Y_3O_3 est donnée en exemple en Figure 3, et permet d'apprécier la grande disparité de valeurs pour un même ion selon la façon dont il est inséré, et la méthode de fabrication. À noter que, malgré la plus grande difficulté à intégrer ces échantillons plus imposants, des travaux récents ont démontré la possibilité de créer des structures photoniques à même le cristal, ce qui permet de fabriquer des résonateurs ou des cavités pour augmenter par exemple l'émission des ions erbium [49] ou néodyme [50] dans la matrice Y_2SiO_5, ou encore des ions ytterbium dans

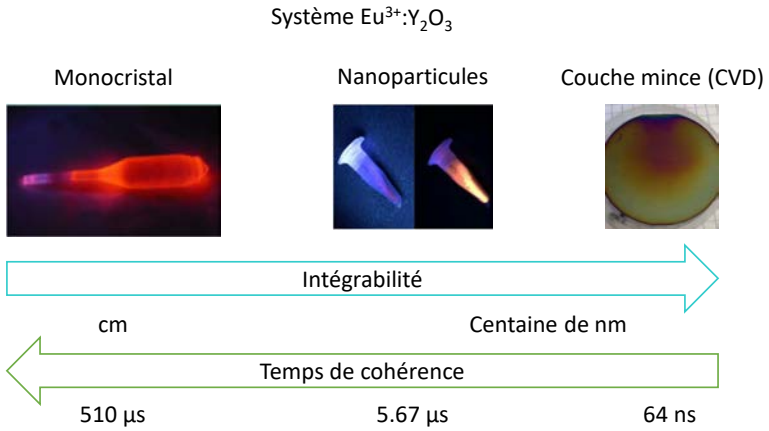


FIGURE 3 – Exemple des différentes plateformes utilisées pour étudier Eu:Y_3O_3. Les échantillons proviennent tous du laboratoire (le monocristal est en réalité du Eu:YSO, car le Y_3O_3, difficile à obtenir sous forme de boule monocristalline, n'est pas fabriqué à l'IRCP), et les valeurs de temps de cohérence sont extraites de [46, 53, 54].

Ces plateformes ont été largement utilisées pour toutes sortes d'expériences faisant appel aux propriétés de la mécanique quantique, telles que la transduction optique-micro-onde dans ^{171}Yb:YVO_4 [55], ou encore la téléportation quantique dans Nd:Y_2SiO_5 [56]. Dans les applications en analyse spectrale de signaux radiofréquences, les démonstrateurs les plus aboutis sont réalisés à partir de Tm^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) [34]. Il est à remarquer que des analyseurs spectraux sont également réalisés à partir de centres NV dans le diamant [57], mais les bandes passantes instantanées sont de deux ordres de grandeur inférieures à celles atteintes dans la matrice oxyde. De nombreux exemples de monocristaux dopés aux ions de terres rares ont été étudiés pour les protocoles de mémoires quantiques. Selon la symétrie de la matrice, la qualité cristalline, ou encore la structure énergétique de l'ion, certains systèmes présentent plus d'avantages que d'autres. Par exemple, une symétrie plus basse permet de favoriser les transitions entre certains niveaux des ions de terres rares. Ceci est le cas dans la matrice Y_2SiO_5 (YSO) par exemple. La qualité cristalline peut être un atout pour obtenir des temps de stockage de photon longs, mais une densité élevée de défauts peut permettre d'obtenir une bande passante plus large, comme par exemple dans le YAG. Les ions constitutifs de la matrice peuvent également avoir une influence détrimentaire sur la capacité du système à conserver l'information quantique, par le biais de déphasages d'origine magnétique par exemple. Ce phénomène peut éventuellement varier en présence de co-dopants [58]. Enfin, selon la présence de spin électronique ou nucléaire et la symétrie de la matrice, des éclatements de niveaux peuvent avoir lieu avec ou sans champ magnétique, ce qui permet d'accéder à des niveaux de stockage supplémentaires. Les ions possédant un spin électronique, dits paramagnétiques, ou encore ions Kramers, permettant l'interface entre des photons optiques et micro-ondes, sont généralement plus sensibles à leur environnement. Par ailleurs, les ions présentant un spin nucléaire sont prisés pour leurs longs temps de stockage, mais leur structure énergétique peut vite devenir complexe.

Il est donc crucial d'établir un cahier des charges par rapport aux applications visées, et de choisir un système qui permette de satisfaire ces exigences. À partir d'une combinaison ion-matrice

donnée, il est alors possible d'optimiser ce couple au niveau du matériau en lui-même, pour obtenir de meilleures propriétés. L'objet de ce manuscrit est d'étudier comment améliorer un système monocristallin dopé avec un ion de terre rare, et de déterminer les meilleures conditions d'utilisation pour des applications en technologie quantique et en analyse spectrale.

Comment améliorer les propriétés d'un cristal dopé aux ions de terres rares ?

D'après le paragraphe précédent, il apparaît intéressant d'avoir accès à deux degrés de liberté dans le système, c'est-à-dire de choisir un ion permettant à la fois d'interagir avec le système dans le domaine optique, notamment lorsque la transition d'intérêt est proche de la longueur d'onde des télécommunications, et d'avoir un spin nucléaire (pour profiter des temps de stockage très longs). Ces avantages valent pour les applications en mémoires quantiques, mais également pour l'analyse spectrale, dans laquelle la résolution est dépendante du temps de cohérence.

Les ions de terres rares possédant une transition dans le proche infra-rouge sont majoritairement des ions Kramers. Il existe en existe plusieurs, dont l'ion néodyme, l'ion erbium, et l'ion ytterbium. Nd^{3+} a été principalement étudié dans deux matrices, YSO et YVO_4. Des transitions fortes, ainsi que des temps de vie longs permettent d'envisager des applications en mémoires quantiques [59, 60]. L'ion erbium présente quant à lui la propriété particulièrement intéressante d'avoir une transition optique à la longueur d'onde des télécommunications à 1.5 μm, et de présenter des temps de cohérence longs, dépassant la ms sous champ magnétique [58, 61–63]. L'ytterbium n'en est cependant pas très éloigné, avec une transition à 980 nm, compatible avec la plupart des appareillages optiques utilisés dans les communications classiques. Les isotopes les plus abondants pour ces trois ions ne possèdent cependant pas de spin nucléaire, ce qui ne permet pas de profiter de temps longs pour le stockage de photons.

Ces trois ions présentent cependant des isotopes à spin nucléaire non nul : $^{145}Nd^{3+}$ et $^{167}Er^{3+}$ (spin nucléaire I = 7/2), et $^{171}Yb^{3+}$ (I = 1/2). Les deux premiers ions n'ont que très peu été étudiés pour les protocoles de mémoire avec stockage dans les transitions de spin jusqu'à présent, sauf sous fort champ magnétique pour l'erbium par exemple [64], du fait de la structure très complexe engendrée par l'éclatement hyperfin (interaction entre les électrons et le spin nucléaire). En effet, alors que $^{171}Yb^{3+}$ présente des niveaux fondamentaux et excités éclatés en 4 niveaux hyperfins dans YSO, le spin nucléaire de 7/2 signifie une dégénérescence en 4I + 2 = 16 niveaux. Cette structure est particulièrement difficile à étudier, et limite fortement les étapes d'initialisation dans les protocoles de mémoire quantique, alors qu'une étude estime le stockage dans $^{145}Nd^{3+}$:YSO potentiellement efficace à 70% [65]. Cette multitude de niveaux rend de plus presque impossible l'utilisation en analyse spectrale, car le signal serait trop dispersé entre les différentes transitions. Pour exploiter facilement les transitions optiques et de spin, notre choix se porte donc sur $^{171}Yb^{3+}$, dans lequel un stockage dans les niveaux de spin a été récemment obtenu [66].

Pour protéger les ions actifs des perturbations de l'environnement, il est nécessaire de choisir une matrice adaptée, dont les ions constitutifs ne présentent pas de fort moment magnétique. En effet, leur spin nucléaire pourrait se coupler avec les ions de terres rares et réduire la durée de vie des états quantiques. Un oxyde qui répond à ce critère est Y_2SiO_5 (YSO). Les isotopes à spin nucléaire non nul de Y, Si, et O, présentent soit une abondance naturelle faible, soit un moment magnétique négligeable. D'autres matrices telles que $CaWO_4$ présentent aussi cet avantage, mais la symétrie basse de YSO offre une configuration particulière à $^{171}Yb^{3+}$. En effet, à champ magnétique nul, les niveaux hyperfins sont tous non dégénérés, et sont assez

résolus spectralement pour être adressables directement par un laser. Cet atout est précieux lors des étapes d'initialisation de certains protocoles de mémoires. De plus, la structure énergétique est quasiment invariante à champ magnétique nul, c'est-à-dire que les fluctuations magnétiques n'ont que très peu d'effets sur les ions $^{171}Yb^{3+}$ dans cette région. Le stockage de photons sera alors très peu perturbé, ce qui permet à ceux-ci de rester dans la mémoire le plus longtemps possible. La combinaison ^{171}Yb:YSO apparaît donc comme une voie intéressante pour profiter de toutes les possibilités d'un ion Kramers à spin nucléaire. Un exemple de monocristal utilisé pendant ce doctorat est présenté en Figure 4. Ce système a déjà fait l'objet d'une thèse au

FIGURE 4 – Échantillons monocristallins de ^{171}Yb:YSO utilisés pour des applications en mémoire quantique.

laboratoire, mené par S. Welinski [67], et dont les résultats seront rappelés plus en détails dans le Chapitre 1. Ses travaux ont pu mettre en évidence le potentiel de cet isotope pour les technologies quantiques, grâce à une transition optique intense dans le proche infra-rouge, des raies fines spectralement, et des propriétés de cohérence avantageuses. Il est cependant apparu que du bruit parasite venant du bain d'ions $^{171}Yb^{3+}$ limitait fortement les performances de l'échantillon monocristallin étudié, alors dopé à 10 ppm. En effet, ces spins voisins peuvent basculer réciproquement entre leurs états. Lors de cette relaxation croisée, appelée en anglais flip-flop, une variation de champ magnétique a lieu, ce qui a pour effet de perturber le système, et de diminuer le temps de cohérence de la transition. La probabilité d'effectuer une relaxation croisée dépend de la densité de spins dans la matrice. Des croissances à dopage réduit peuvent alors être effectuées pour tenter de minimiser ces perturbations.

Tout comme il est encore nécessaire d'améliorer les couches minces ou les nanoparticules d'un point de vue matériau, il est également possible de travailler sur les conditions de croissance pour optimiser les propriétés du monocristal de ^{171}Yb:YSO. Même si ce travail est plus difficile sur des monocristaux, de part leur dimension et la durée longue d'une croissance, il est important de remarquer qu'un travail de longue haleine sur la croissance du silicium monocristallin a par exemple permis d'obtenir des progrès considérables sur la qualité cristalline des substrats, aujourd'hui utilisés massivement dans les circuits électroniques [68]. La qualité cristalline de l'ensemble du cristal ne doit donc pas être négligée. Nous avons donc cherché à réduire la largeur spectrale de nos échantillons, pour compenser la plus faible absorption à faible dopage. Lors de la croissance de YSO, il est nécessaire de conserver une atmosphère de croissance à très faible teneur en oxygène, pour ne pas endommager les éléments métalliques du montage à haute température. La matrice oxyde peut alors comporter certains défauts, dont des lacunes en oxygène à cause de cette croissance sans O_2. Tout en restant à des taux très bas, il peut être intéressant d'effectuer la croissance sous différentes valeurs de PO_2, pour déterminer l'influence de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés du système.

Après avoir optimisé les paramètres de croissance eu système ^{171}Yb:YSO, il sera possible de comparer les propriétés des différents échantillons, et de sélectionner les conditions permettant d'obtenir les meilleures performances. Trois grandeurs sont particulièrement intéressantes à

étudier : le temps de cohérence pendant lequel l'information quantique est gardée intacte dans le système, et dont l'inverse est proportionnel à la résolution accessible dans un analyseur spectral ; le temps de vie de la transition de spin nucléaire, qui pose une limite intrinsèque à la cohérence, et qui détermine en grande partie la facilité à créer des structures spectrales ; ainsi que la largeur inhomogène, représentant la distribution des fréquences de résonance des ions de la matrice, témoin direct de la qualité cristalline, et donnant la bande passante des mémoires quantiques et des analyseurs spectraux. Les deux premières valeurs peuvent être fortement dépendantes de la température, et il convient d'étudier cette évolution pour évaluer les pré-requis expérimentaux à l'utilisation des différents échantillons.

D'un point de vue matériau, une autre piste peut être explorée. Bien que la matrice YSO apparaisse donc comme plus adaptée à $^{171}Yb^{3+}$, l'oxyde $LiNbO_3$ présente des prédispositions certaines à l'intégration des ions de terres rares dans des dispositifs photoniques. Le système ^{171}Yb:$LiNbO_3$, jamais étudié, pourrait mettre en lumière des propriétés prometteuses pour la réalisation de cavités ou de résonateurs.

Les travaux de thèse sont organisés autour des différents axes évoqués précédemment. Six chapitres composent ce manuscrit.
Le Chapitre 1 décrit les propriétés des ions de terres rares en matrice monocristalline, et les principales applications auxquelles nous aspirons, que sont les mémoires quantiques et l'analyse spectrale. Une description plus détaillée des grandeurs d'intérêt, ainsi que du système ^{171}Yb:YSO, y est également présentée.
Le Chapitre 2 présente le processus de croissance des monocristaux, ainsi que les avancées historiques du tirage Czochralski, utilisé pour les échantillons décrits dans le manuscrit. Leur mise en forme est aussi expliquée, et les différentes conditions expérimentales explorées dans YSO sont listées.
Le Chapitre 3 s'attache à comparer les largeurs inhomogènes des échantillons de ^{171}Yb:YSO, dans le domaine optique, ainsi que de spin. L'origine de l'élargissement inhomogène rencontré dans les échantillons est recherchée, et permet une compréhension plus fine de la structure cristalline de nos cristaux en lien avec le processus de croissance.
Le Chapitre 4 s'intéresse au temps de vie de la transition de spin nucléaire dans ^{171}Yb:YSO, qui a une importance cruciale dans les applications en mémoires quantiques et analyse spectrale. L'influence du dopage, de l'atmosphère de croissance, de la transition interrogée, ainsi que de la température, est étudiée, notamment par rapport à la réduction des relaxations croisées. Une première réflexion sur le potentiel du système ainsi optimisé est menée.
Le Chapitre 5 analyse le temps de cohérence du système selon les mêmes paramètres qu'au Chapitre précédent. Grâce à une discussion globale sur les propriétés du cristal ^{171}Yb:YSO, des propositions ciblées d'applications sont discutées.
Le Chapitre 6 propose d'explorer les propriétés de l'ion ^{171}Yb dans $LiNbO_3$. Cette étude exhaustive permet d'appréhender le potentiel de ce système dans des applications de photonique intégrée.

Chapitre I

Les ions de terres rares pour les technologies quantiques

I.1 Structure énergétique des ions de terres rares

I.1.1 Orbitales 4f

Les terres rares sont un groupe d'éléments chimiques comprenant les lanthanides, ainsi que l'yttrium et le scandium. Dans la grande majorité des cas, ils forment un cation trivalent RE^{3+} après oxydation. Dans de plus rares cas, des cations divalents sont rencontrés, comme par exemple Yb^{2+} [69], ou encore des cations tétravalents tel Ce^{4+} [70]. Leur structure électronique est en général de la forme $[Xe]4f^n5d^16s^2$, où $0 \leq n \leq 14$ est le nombre d'électrons dans l'orbitale 4f. Dans le cas de l'ytterbium, n = 13. Ce sont les niveaux $5d^1$ (s'ils sont présents) et $6s^2$ qui se vident en premier pour former l'ion libre, et c'est donc bien cette couche 4f qui est au cœur des propriétés intéressantes des ions de terre rare trivalents. L'observation des densités de charge radiales des orbitales par rapport au noyau dans l'exemple de Gd^+, calculées par la méthode Hartree-Fock [71] et visibles dans la Figure I.1, permet de comprendre la particularité de la structure électronique des ions de terres rares. En effet, la couche 4f possède une faible

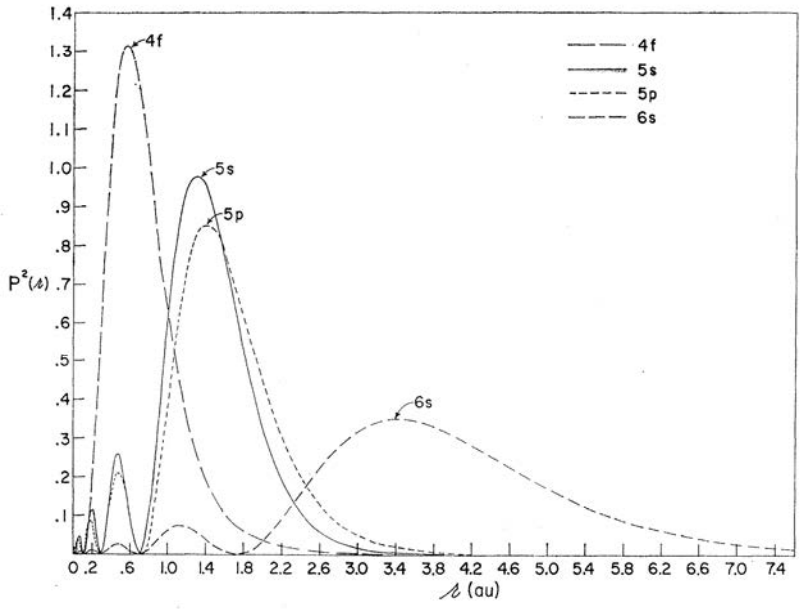


FIGURE I.1 – Densités de charge radiales des orbitales de l'ion Gd^+ en fonction de la distance au noyau, calculées par la méthode Hartree-Fock [71].

extension spatiale localisée à proximité du noyau. Les autres orbitales, plus à l'extérieur, vont assurer un écrantage de ces électrons 4f par rapport aux perturbations extérieures. Les transitions 4f pourront ainsi présenter une grande finesse spectrale. La faible extension spatiale de l'orbitale 4f a pour conséquence de conférer aux différentes terres rares des propriétés chimiques similaires, ce qui est à l'origine de leur nom, car ces ions étaient historiquement très difficiles à séparer et à obtenir de manière individuelle. Les terres rares ont de plus été découvertes dans un minerai rare, la gadolinite. De nos jours, ces éléments sont largement exploités, et viennent principalement de Chine [72]. Leur utilisation massive dans de nombreux secteurs de l'industrie, par exemple pour les voitures électriques sous forme d'aimants ou constituant une batterie, commence d'ailleurs à faire émerger une certaine inquiétude écologique, et de potentiels problèmes d'approvisionnement [73].

Du fait de la finesse spectrale de ces ions, leur étude spectroscopique ne s'est démocratisée qu'à partir de l'invention du laser en 1960, qui a permis d'atteindre des résolutions spectrales suffisantes, obtenues jusqu'alors grâce à des équipements très lourds [74], avec par exemple des réseaux de diffraction de 5 m de long. Les terres rares elles-mêmes ont alors pu participer à l'essor des laser solides [75, 76], et continuent aujourd'hui d'être mêlées à l'innovation dans ce domaine, par exemple en les couplant avec des technologies semi-conductrices [77]. Le domaine des télécommunications a également profité d'un essor considérable grâce à un certain ion de terre rare. L'erbium a en effet permis de mettre au point la technologie des amplificateurs à fibre optique à 1.5 μm, sans qui les communications à longue distance n'auraient pas atteint leur degré de maturité d'aujourd'hui [78].

Dans les applications de scintillation faisant appel aux ions de terres rares, les transitions d'intérêt se font entre les orbitales 4f et 5d, et l'émission y est très intense. En revanche, dans le cas des matériaux laser, de la luminescence persistante, et plus particulièrement dans notre cas, ce sont des transitions 4f-4f qui sont mises en jeu. Or, d'après la règle de Laporte, les transitions entre couches de même parité électronique sont interdites, ce qui annulerait la luminescence dans le cas de l'ion isolé. Cependant, par le jeu des différentes interactions qui seront décrites dans la sections suivante, un mélange partiel des densités électroniques des couches 4f et 5d est observé, ce qui a pour effet de d'augmenter la probabilité de ces transitions, qui restent néanmoins faibles [80]. La force de couplage avec un champ électromagnétique, appelée force d'oscillateur, est donc peu élevée [81], typiquement de l'ordre de 10^{-8}-10^{-7}. La longueur d'onde des transitions 4f s'étend typiquement du visible au proche infra-rouge et dépend peu de la matrice, grâce à l'écrantage par les orbitales externes. Un diagramme général des transitions des ions de terres rares insérés dans des matrices cristallines a ainsi pu être établi, en prenant pour référence la matrice $LaCl_3$ [79]. Appelé diagramme de Dieke et représenté en Figure I.2, cet outil permet de se rendre compte des nombreuses possibilités qu'offrent les ions de terres rares. La transition optique d'intérêt dans Yb^{3+} est signalée en rouge, et se produit dans le proche infra-rouge entre les niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$, aux alentours de 980 nm.

Les ions de terres rares sont enfin à séparer en deux catégories, selon leur nombre d'électrons contenus dans la couche 4f. Dans le cas d'un nombre impair, ceux-ci sont appelés ions Kramers [82], et présentent des niveaux de spin électronique dégénérés en l'absence de champ magnétique. Les ions Kramers particulièrement utilisés pour les technologies quantiques sont Nd^{3+}, Er^{3+}, et Yb^{3+}. Ils permettent par exemple d'interfacer des photons optiques et micro-onde [55], et d'obtenir un meilleur couplage avec les cavités. Cependant, ces niveaux de spin électroniques sont en général très sensibles aux perturbations magnétiques de l'environnement. Par rapport aux ions dit non-Kramers, comme Eu^{3+}, Tm^{3+}, ou Pr^{3+}, les ions paramagnétiques souffrent plus des processus décohérents. Les concentrations utilisées sont d'ailleurs typiquement de quelques ppm pour les ions Kramers, contre la centaine de ppm pour les autres. En effet, les ions de terre

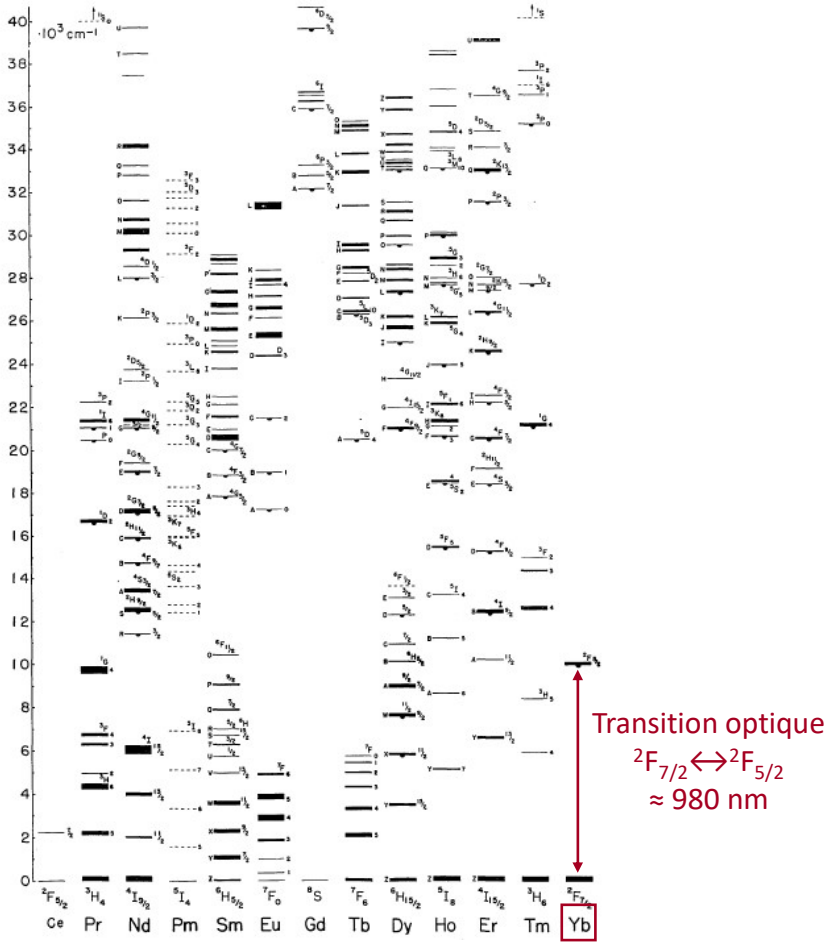


FIGURE I.2 – Diagramme énergétique de Dieke des ions de terres rares insérés dans la matrice cristalline $LaCl_3$ [79]. La transition optique de l'ytterbium utilisée dans l'ensemble du manuscrit est signalée par la flèche rouge.

rare eux-même peuvent être la source de perturbations importantes, comme nous le verrons dans la partie I.2.1.

I.1.2 Hamiltonien des ions Kramers à spin nucléaire

Dans les paragraphes suivants, nous nous plaçons dans le cas des ions Kramers, donc présentant un spin électronique non nul. Nous considérons plus particulièrement le cas des ions possédant également un spin nucléaire non nul, tel $^{171}Yb^{3+}$ (spin nucléaire de 1/2), ou encore $^{145}Nd^{3+}$ et $^{167}Er^{3+}$ (spin nucléaire de 7/2). Comme expliqué par la suite, ce degré de liberté supplémentaire est particulièrement intéressant pour les applications de mémoires quantiques. L'Hamiltonien du type d'ion considéré peut se décomposer en deux sous-ensembles : d'une part des contributions principales que sont les interactions inhérentes à l'ion libre et les interactions avec le champ cristallin ; et d'autre part des contributions traitées en perturbations, constituant un Hamiltonien dit de spin, composé des interactions Zeeman électronique et nucléaire, et du couplage hyperfin. Pour plus de détails, se référer aux ouvrages théoriques [83–88]. Ces contributions sont résumées dans l'équation (I.1), et vont être décrites dans les sections suivantes :

$$\mathcal{H} = \quad \mathcal{H}_{IL} + \mathcal{H}_{CC} \quad + \quad \mathcal{H}_{Z,e} + \mathcal{H}_{Z,n} + \mathcal{H}_{Hf} \tag{I.1}$$

I.1.2.1 Contributions principales

Considérons tout d'abord les deux premiers termes de l'Hamiltonien décrit dans l'équation (I.1). Cette contribution principale peut se réécrire selon la relation (I.2) suivante :

$$\mathcal{H}_{principal} = \quad \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{CC} \tag{I.2}$$

où la contribution de l'ion libre est décomposée en un terme comprenant les interactions coulombiennes entre le noyau et les électrons $\mathcal{H}_{II}$, décrites par un potentiel central, l'interaction coulombienne $\mathcal{H}_C$ entre électrons, ainsi que le couplage spin-orbite $\mathcal{H}_{SO}$. Les différentes composantes listées dans cette équation sont représentées dans la Figure I.3, ainsi qu'un ordre de grandeur associé à chaque contribution. L'interaction électrostatique lève la dégénérescence des niveaux 4f en différents niveaux $^{2S+1}$L, dont la différence en énergie est de l'ordre de 10^4 cm^{-1}. S et L sont respectivement les moments angulaires de spin et orbital. Chaque niveau est ensuite éclaté par l'interaction spin-orbite en multiplets caractérisés par le terme spectroscopique $^{2S+1}L_J$, avec J = L+S le moment cinétique total. L'éclatement entre ces niveaux est de l'ordre de 10^3 cm^{-1}, et correspond généralement aux transitions dites optiques des terres rares, typiquement de 400 nm jusqu'à quelques μm. Dans le cas de la transition optique de l'ion ytterbium,

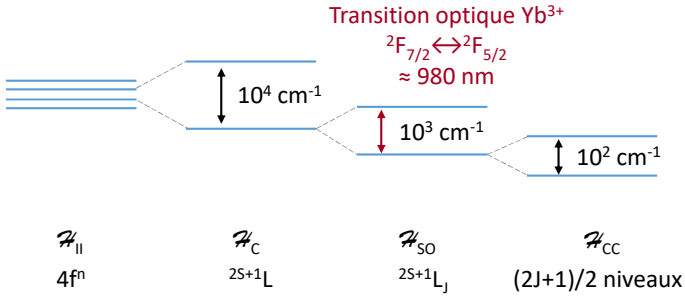


FIGURE I.3 – Décomposition des différentes composantes principales de l'Hamiltonien, ainsi que les énergies caractéristiques mises en jeu.

Enfin, lorsque l'ion est inséré dans une matrice cristalline, la symétrie sphérique de sa structure électronique va être déformée par le champ électrique créé par les atomes constitutifs de l'environnement. La levée de dégénérescence qui s'en suit va dépendre de la symétrie ponctuelle du site. Dans le cas de la matrice YSO, cette symétrie est basse (C_1), et conduit à 2J+1 niveaux pour des ions non Kramers, et (2J+1)/2 pour les ions Kramers. Dans le cas de l'ion Yb^{3+}, le niveau fondamental $^2F_{7/2}$ est éclaté en 4 doublets de champ cristallin, ou niveaux Stark (car nés de l'interaction avec un champ électrique), et le niveau excité en 3 doublets. La transition optique à 980 nm concerne donc en réalité la transition $^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow ^2F_{5/2}(0)$, comme expliqué en Figure I.4. Aux basses températures, auxquelles les travaux de ce manuscrit sont effectués, seul le niveau $^2F_{7/2}(0)$ est peuplé.

I.1.2.2 Perturbations : l'Hamiltonien de spin

Considérons à présent les trois derniers termes de l'équation (I.1). Ces contributions sont traitées en perturbations car leur intensité est souvent faible devant les composantes de $\mathcal{H}_{principal}$. Les paramètres qui servent à définir les différentes perturbations sont le plus souvent déterminés expérimentalement. Dans le cas d'un système anisotrope tel YSO, certaines de ces grandeurs sont définies grâce à des tenseurs, qui seront notés en gras. D'après les ordres

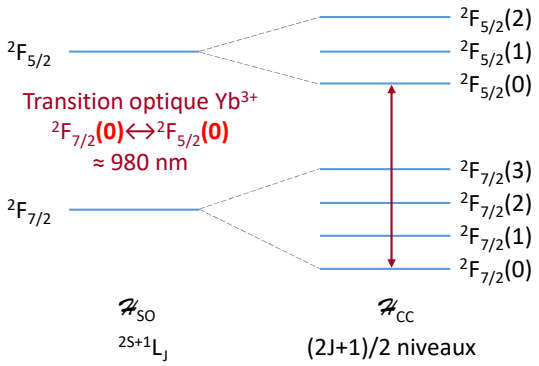


FIGURE I.4 – Levée de dégénérescence des niveaux $^{2S+1}L_J$ engendré par un champ cristallin de basse symétrie dans le cas de l'ion Yb^{3+} dans YSO.

de grandeurs en énergie donnés dans le paragraphe précédent, chaque multiplet de niveau de champ cristallin est assez isolé pour pouvoir définir un spin effectif qui lui est propre. Le moment orbital total J est alors équivalent, pour un niveau de champ cristallin donné, à moment orbital de spin effectif S = 1/2, combiné à un moment orbital de spin nucléaire I. Les quatre perturbations peuvent alors être décrites avec ces grandeurs.

$\mathcal{H}_{Z,e}$ représente l'interaction Zeeman électronique, qui éclate les niveaux sous l'effet d'un champ magnétique selon l'équation (I.3) :

$$\mathcal{H}_{Z,e} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \tag{I.3}$$

où μ_B est le magnéton de Bohr, $\mathbf{B}$ le champ appliqué, $\mathbf{g}$ le tenseur décrivant l'interaction entre le champ magnétique et les électrons, et $\mathbf{S}$ le spin électronique effectif. L'anisotropie du système est contenue dans $\mathbf{g}$, et dépend fortement de la symétrie du cristal. Cette grandeur peut être déterminée par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE), et son calcul sera explicité dans le Chapitre 3.

L'interaction Zeeman nucléaire décrit quant à elle l'influence du champ magnétique sur les spins nucléaires. Elle est définie par l'équation (I.4) suivante :

$$\mathcal{H}_{Z,n} = -\mu_n g_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \tag{I.4}$$

où μ_n est le magnéton nucléaire, et g_n le facteur gyromagnétique nucléaire ($g_n = 0.9885$ dans le cas de $^{171}Yb^{3+}$). Cette dernière grandeur peut être déterminée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). L'interaction Zeeman nucléaire est la plus faible des trois perturbations listées ici.

L'interaction hyperfine est la dernière perturbation considérée dans l'Hamiltonien de spin. Elle décrit le couplage entre les spins électroniques et nucléaires du système, selon l'équation (I.5) :

$$\mathcal{H}_{Hf} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \tag{I.5}$$

où $\mathbf{A}$ est le tenseur hyperfin du système, dont les valeurs en unité de fréquence (typiquement de 0.1-1 GHz) définissent l'éclatement hyperfin des niveaux. Cette grandeur peut également être mesurée par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE). Comme il sera décrit plus en détails dans I.4.1, Yb^{3+} possède des isotopes à spin nucléaires non nuls, qui vont présenter une levée de dégénérescence supplémentaires des niveaux de champ cristallin. Pour l'isotope 171

qui est au cœur des travaux relatés dans ce manuscrit, I=1/2, ce qui engendre un éclatement en 4 niveaux hyperfins pour chaque niveau de la transition d'intérêt $^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow ^2F_{5/2}(0)$.

À noter qu'une interaction supplémentaire peut être considérée dans certains cas : le couplage superhyperfin. Celui-ci provient de l'interaction des ions de terres rares avec les spins nucléaires des ions constitutifs de la matrice. Cette interaction est souvent mise en évidence par une modulation de l'écho optique ou spin observé à basse température [89–91]. Elle ne sera pas considérée dans le reste des travaux présentés dans ce manuscrit, car son influence est nulle au premier ordre sans champ magnétique dans le système ^{171}Yb:YSO, voir I.2.1. Enfin, pour les espèces à I≥1, une dernière perturbation peut être considérée : l'interaction quadrupolaire. Elle est décrite par l'expression $\mathcal{H}_Q = \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I}$, Q étant le tenseur quadrupolaire du système, dont l'anisotropie dépend de la symétrie du cristal. Cette interaction traduit les interactions entre les charges du noyau et les gradients de champ électrique, engendrés par les électrons de l'ion de terre rare et ceux des ligands.

I.2 Grandeurs d'intérêt et élargissements

Pour caractériser le potentiel de chaque ion de terres rares dans les différentes matrices cristalline, il est important de définir certaines grandeurs. En effet, nous nous intéressons à des ensembles d'ions, et bien que les largeurs de raies soient faibles pour les terres rares grâce à l'écrantage des couches externes, différents processus peuvent influer sur la finesse spectrale du système . Deux largeurs vont pouvoir être établies, indifféremment pour les transitions optiques ou de spin : la largeur homogène, caractéristique de l'ion de terre rare seul dans la matrice, et la largeur inhomogène, somme de la contribution de tous les ions. Cette dernière traduit donc la différence statistique d'environnement autour des ions de terre rare.

I.2.1 Largeur homogène

La largeur homogène, notée Γ_h, correspond à l'effet dynamique de l'environnement sur un ion isolé. Dans le domaine temporel, la grandeur associée à cette largeur est le temps de vie de cohérence T_2, qui caractérise l'ensemble des processus qui perturbent un état quantique, établi entre deux niveaux du système. L'équation (I.6) permet de relier ces deux termes :

$$\Gamma_h = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_1} + \Gamma_\phi \tag{I.6}$$

Pour les ions de terres rares, Γ_h peut s'étendre de la centaine de Hz (voire en dessous pour des champs magnétiques élevés [63]), au MHz pour les transitions optiques. Pour leurs homologues de spin, les valeurs descendent jusqu'en dessous du Hz, et les temps de cohérence longs sont particulièrement prisés pour le stockage de photons dans les protocoles de mémoire quantique [92, 93]. Comme nous le verrons par la suite, il est en effet possible de transférer la cohérence établie dans la transition optique dans les niveaux de spin, et ainsi stocker le photon sur des durées bien plus longues. Une revue de bons nombres de systèmes d'ions de terres rares insérés dans des matrices monocristallines peut être trouvée dans les références suivantes [74,94,95], ainsi que dans les Table I.1 et Table I.2 en fin de section.

Différentes contributions à Γ_h existent, et sont contenues dans l'équation (I.7) :

$$\Gamma_h = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_{1,nat}} + \Gamma_{ion-phonon} + \Gamma_{ion-ion} \quad + \quad \Gamma_\phi \tag{I.7}$$

T_1, défini dans l'équation (I.6), est le temps de vie total des populations de la transition considérée. Il est défini par les trois premiers termes de l'équation (I.7). Cette valeur peut

grandement varier selon l'ion de terre rare considéré, et le type de transition. Pour les transitions optiques à basse température dans YSO, $T_{1,opt}$ peut être de l'ordre de 150 à 300 μs (1-2 kHz) pour les ions Pr^{3+} et Nd^{3+} [96, 97], et atteindre la ms (≈300 Hz) pour Eu^{3+} [98], voire la dizaine de ms (≈30 Hz) dans le cas de l'erbium [62]. Dans le cas de la durée de vie des transitions hyperfines, les constantes de temps sont bien plus longues, traduisant la grande stabilité des niveaux impliqués face aux perturbations de l'environnement. Ainsi, à 2 K, celles-ci peuvent aller de la centaine de ms pour ^{167}Er [99], jusqu'à plus de 20 jours dans le cas de ^{151}Eu [98]. Lorsque l'ion est isolé, c'est-à-dire sans les processus de déphasages induits par le dernier terme de l'équation (I.7), la valeur $2T_1$ constitue la limite haute à laquelle T_2 peut tendre. Le premier terme de l'équation (I.7) met en jeu $T_{1,nat}$, qui est le temps de vie naturel à basse température des populations de la transition. Dans certains systèmes, cette limite radiative peut être approchée [98, 100], mais dans le cas général, $T_2 \ll T_1$. Dans la transition optique, la relaxation se fait par émission directe d'un photon. Dans la transition de spin en revanche, cette dernière se fait selon différentes régimes via des interactions avec des phonons.

Les interactions ion-phonons contenues dans le terme $\Gamma_{ion-phonon}$ traduisent les fluctuations électriques induites par les vibrations du réseau cristallin lors de la montée en température. Ces quantités d'énergie que constituent les phonons peuvent interagir avec l'ion selon trois mécanismes [101] : le processus direct à un phonon, le processus à deux phonons résonants

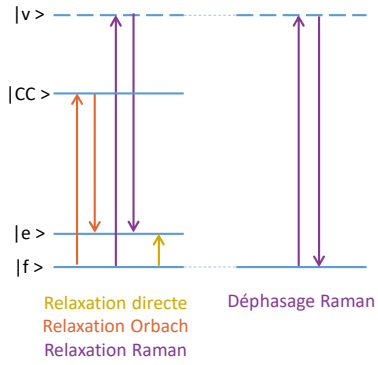


FIGURE I.5 – Processus de relaxation issus de l'interaction spin-phonon, et processus de déphasage Raman. $|f\rangle$ est le niveau fondamental, $|e\rangle$ le niveau excité, $|v\rangle$ est un niveau virtuel, et $|CC\rangle$ est le niveau de champ cristallin le plus proche.

Le processus direct correspond à l'interaction d'un phonon avec la transition considérée. La vibration du réseau peut avoir pour effet d'induire des transitions entre niveaux de spin via le couplage spin-orbite, ce qui est normalement interdit pour les ions Kramers. En effet, le champ magnétique va agir sur les niveaux d'énergie grâce à l'interaction Zeeman, ce qui peut avoir pour effet de mélanger les niveaux de spin avec d'autres niveaux de champ cristallin, levant l'interdiction sur ces transitions. Le taux de processus direct est donc fortement dépendant du champ magnétique B, leur relation étant établie selon selon l'équation (I.8) [62, 87] :

$$R_{direct} = \alpha_D g^3 B^5 \coth\left(\frac{\mu_B g B}{2 k_B T}\right) \tag{I.8}$$

où α_D est un coefficient anisotrope traduisant la force du couplage avec les phonons, et qui dépend de la direction du champ magnétique. Des processus directs permettant d'atteindre un

niveau de champ cristallin d'énergie supérieure peuvent également exister, à haute température et/ou pour un faible éclatement dû au champ cristallin. À champ nul et à basse température, où nous opérons, ce processus peut être négligé. Notons cependant que d'autres interactions, dont le couplage hyperfin, peuvent éventuellement jouer le même rôle [102].

Le processus Orbach à deux phonons résonants implique l'absorption d'un premier phonon vers un niveau de champ cristallin d'énergie plus élevée que le niveau excité considéré dans la transition d'intérêt, puis l'émission d'un autre phonon vers le niveau fondamental. Ces deux phonons n'ont donc pas la même énergie, mais le processus se fait de manière résonante, c'est-à-dire en utilisant des niveaux énergétiques de l'ion. Les énergies mises en jeu ne doivent pas dépasser l'énergie maximum des phonons donnée par $k_B\Theta_D$, avec Θ_D la température de Debye des phonons. Le taux correspondant à cette relaxation est donné par la relation (I.9) [62] :

$$R_{orbach} = \frac{\alpha_O}{e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} - 1} \tag{I.9}$$

où ΔE représente l'écart d'énergie avec le niveau de champ cristallin supérieur le plus proche, et α_O correspond à l'intensité du processus, souvent considérée comme isotrope. Ici, le mécanisme ne dépend pas du champ magnétique, tant que l'éclatement Zeeman est faible devant celui du champ cristallin.

Enfin, le processus Raman à deux phonons non résonants fait intervenir un niveau d'énergie virtuel qui n'appartient pas à la structure énergétique de l'ion de terre rare. Ce niveau peut provenir d'un couplage à un mode de grande densité de phonons dans la matrice. Ce mécanisme est très fortement dépendant de la température, selon l'équation (I.10) :

$$R_{raman} = \alpha_R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B}\right)^2 T^7 + \alpha'_R T^9 \tag{I.10}$$

Dans le cas général des ions Kramers, $\hbar\omega \ll k_B T$, donc le premier terme est négligé, et le mécanisme est souvent décrit avec un taux proportionnel à T^9 [62]. //
La dernière contribution à prendre en compte dans les mécanismes de type T_1 concerne une interaction particulière entre les ions eux-mêmes, qui est notée $\Gamma_{ion-ion}$ dans l'équation (I.7). Le mécanisme au cœur de ce terme est un échange d'énergie entre deux atomes présentant un spin, qui vont basculer simultanément pour échanger leur état de spin. Typiquement, un spin dans un état fondamental pourra interagir avec un spin dans l'état excité pour effectuer une relaxation croisée, avec une énergie totale conservée. La relaxation engendrée par ces basculements réciproques, ou flip-flops, entre deux spins de même nature est définie par l'équation générale (I.11) [103] :

$$R_{ff} = \frac{2\pi\Delta\omega^2}{\Gamma_{inh,spin}} \operatorname{sech}\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T}\right)^2 \tag{I.11}$$

avec

$$\Delta\omega = \frac{2\pi^2\mu_0\mu_B g^2 n}{9\sqrt{3}h} \tag{I.12}$$

où $\Gamma_{inh,spin}$, qui sera décrite dans I.2.2, désigne la distribution de la fréquence centrale de la transition de spin dans l'échantillon, μ_0 la perméabilité magnétique dans le vide, et n la concentration de spin. L'argument de la fonction sécante hyperbolique traduit le fait que lorsque la population est fortement polarisée dans les niveaux de plus faible énergie à très basse température selon la distribution de Boltzmann, le taux de flip-flops diminue car il n'y a plus de spin avec qui basculer. Dans le cas de ^{171}Yb:YSO, cette polarisation n'est pas présente aux

températures de travail de ce manuscrit (T $\geq$ 970 mK), et nous considèrerons que la contribution des flip-flops est indépendante de la température. R_{ff} est fortement anisotrope selon la direction du champ magnétique, car il dépend à la puissance 4 de g. La dépendance inversement proportionnelle à la largeur inhomogène peut se comprendre dans le sens où seuls les ions résonants peuvent basculer entre eux. Une dernière dépendance intéressante concerne la concentration en spins, à laquelle les flip-flops sont sensibles à la puissance 2. Réduire la concentration en ion actif est donc une voie de choix pour minimiser les relaxations croisées, comme nous le verrons au fil de ce manuscrit. À noter que ces flip-flops peuvent également se produire entre les ions actifs et les spins nucléaires de la matrice, mais ce phénomène est en général négligeable dans YSO pour de faibles dopages en terre rare et à champ faible [62], sauf dans certaines études dont le degré de précision dépasse les considérations de ce manuscrit [104]. Ce n'est cependant pas le cas dans le Tm:YAG, dans lequel le spin nucléaire de l'aluminium est beaucoup plus problématique [105].

L'ensemble des processus décrits précédemment influent directement sur le temps de vie des populations. L'interaction avec l'environnement et les perturbations magnétiques qu'il produit est contenue dans le dernier terme Γ_ϕ, et prend en compte toutes les sources de déphasage ressenties par l'ion. Dès que les défauts ou ions de la matrice subissent un changement d'état ou une relaxation, selon les processus de type T_1, une modification locale du champ magnétique ressenti par les ions actifs a lieu, ce qui peut engendrer un déphasage de ces derniers, par le biais des moments dipolaires électriques et magnétiques. Les ions Kramers sont en général particulièrement sensibles aux perturbations magnétiques, leur moment magnétique étant élevé. En effet, il est proportionnel à $\mu_B g$, avec g pouvant atteindre 6 dans le cas de Yb^{3+} [106], ou même 15 dans le cas de Er^{3+} [107]. À noter que sa valeur pour l'électron libre est typiquement de 2. La relation (I.13) décrit la manière dont la largeur homogène est influencée par une perturbation magnétique $\Delta B_{matrice}$, engendrée par les éléments constitutifs du cristal, les défauts, ou les dopants eux-même [93, 108] :

$$\Gamma_h \approx S_1 \Delta B_{matrice} + \Delta B_{matrice} S_2 \Delta B_{matrice} \tag{I.13}$$

où S_1 et S_2 sont les sensibilités magnétiques au premier et second ordre. Plusieurs phénomènes sont sources de déphasage dans le système. Par exemple, un flip-flop produit une variation de champ magnétique locale, qui évolue en $\frac{1}{r^3}$, avec r la distance depuis la source de la perturbation. La relaxation croisée a donc un double effet. Elle réduit de manière directe le temps de vie des transitions de spin, car ils changent de niveau lors du basculement ; et à cause de la perturbation engendrée, elle diminue aussi indirectement la cohérence du système en provoquant des déphasages pour les ions environnant. Le déphasage engendré sur la largeur homogène peut être décrit par l'équation (I.14) suivante [109] :

$$R = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi} n\right)^2 \times 8.4 \times \Xi \times \frac{1}{\hbar \Gamma_{inh,spin}} \tag{I.14}$$

où n est la concentration en ions, Ξ est un facteur de couplage sans dimension dépendant des dipôles magnétiques, eux-mêmes liés aux tenseurs g et A, ainsi qu'à la norme et l'orientation du champ magnétique. Un terme Raman de déphasage en T^7 peut également être rencontré dans les transitions optiques, comme nous le verrons dans le Chapitre 3. Son expression est donnée par l'équation (I.15) [110] :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \alpha * \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^7 * \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} \, \mathrm{d}x \tag{I.15}$$

Comme expliqué en Figure I.5, à droite, ce processus n'engendre bien que du déphasage car le niveau final et le niveau initial sont les mêmes.

Dans le cas d'ions de terres rares à spin nucléaire non nul, il est parfois possible d'identifier des transitions très peu perturbées par le champ magnétique. En effet, le gradient au premier ordre de leur fréquence par rapport au champ magnétique est nul dans toutes les directions, et des points dits ZEFOZ pour ZEro First Order Zeeman, peuvent y être définis [111]. Dans

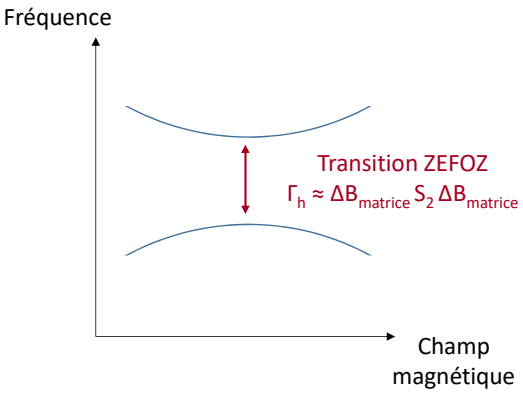


FIGURE I.6 – Structure énergétique correspondant à une transition ZEFOZ.

de taille dans l'utilisation des transitions ZEFOZ, par exemple dans le cas de ^{167}Er, avec I = 7/2. Cela n'est néanmoins pas le cas pour ^{171}Yb et sa structure plus simple, avec I = 1/2. Cependant, grâce à des simulations rendues possibles par la connaissance de l'Hamiltonien de spin [112], et plus récemment des études par spectroscopie Raman [113], des travaux ont pu être menés dans l'erbium pour profiter de la protection offerte par le ZEFOZ pour réduire les phénomènes de déphasage pour cet isotope. Une cohérence accrue à champ magnétique nul a pu être obtenue dans quelques transitions dans YSO [114], et des essais de mémoires quantiques sous 20 mT ont été effectués dans $LiYF_4$ [115]. Dans ^{171}Yb, I=1/2, ce qui permet d'exploiter plus facilement les niveaux hyperfins. De plus, dans YSO, des transitions ZEFOZ se situent à champ nul, ce qui constitue un avantage supplémentaire, comme nous le verrons dans I.4.4. Tous les niveaux y sont ZEFOZ, donc toutes transitions optiques et de spin confondues profitent de cet avantage. Cela n'est pas le cas pour les autres ions, dont seules les transitions ZEFOZ de spin sont étudiées. Les ions non-Kramers peuvent également présenter des transitions ZEFOZ dans YSO, comme par exemple pour ^{151}Eu [93], ou ^{141}Pr [111], dont les temps de cohérence sont largement améliorés dans ces conditions.

L'ensemble des processus dynamiques lents de déphasage ont donc pour effet de perturber la cohérence du système au fil de la mesure. Un terme résume ce décalage en fréquence des transitions pour les différents sites actifs de la matrice : la diffusion spectrale. Ce processus dépendant du temps traduit alors le fait que la fréquence de transition d'un ensemble va varier dans le temps (tout comme pour la diffusion moléculaire), pour atteindre une largeur spectrale plus élevée que la largeur homogène initiale. Cet effet a des conséquences visibles sur la cohérence du système lorsque la diffusion se déroule sur des échelles compatibles à celle de la mesure utilisée. Typiquement, le déclin de l'écho de photon n'est plus exponentiel. Une expérience permettant de mesurer la diffusion spectrale est l'écho à 3 impulsions ou écho stimulé, qui sera décrite dans le Chapitre 6. Un découplage des spins par rapport à ce processus peut être opéré grâce à des séquences pulsées, dont le principe sera expliqué dans le Chapitre 5.

Enfin, il est important de remarquer que l'expérience choisie pour mesurer le temps de cohérence peut influencer sur sa propre valeur, à cause d'un phénomène appelé diffusion spectrale instantanée (ISD) [116, 117]. Par exemple, lors de l'excitation d'un ion dans l'état excité optique, son moment dipolaire électrique peut subir une variation qui va occasionner un changement dans le champ local, capable de perturber les ions voisins. Cette influence sera d'autant plus forte si le nombre d'ions excités est élevé. Cet effet se retrouve aussi pour le moment dipolaire magnétique dans le cas des transitions de spin.

I.2.2 Largeur inhomogène

Les cristaux étudiés dans ce manuscrit sont des monocristaux qui présentent idéalement une structure composée d'une maille cristalline se répétant à l'infini dans les trois directions de l'espace. Dans la réalité thermodynamique, le réseau cristallin n'est pas totalement homogène et pour une transition donnée, des différences d'environnement locales vont décaler en fréquence la résonance de certains ions. Lorsqu'un ensemble d'ions est considéré, il apparaît donc une distribution de la fréquence centrale de la transition pour chacun d'entre eux, dont la somme constitue la grandeur appelée largeur inhomogène Γ_{inh}, comme illustré en Figure I.7. La largeur inhomogène reflète donc en général la qualité cristalline. Cette dernière dépend de la présence de défauts ponctuels ou étendus, de la différence de rayon ionique entre le dopant et l'atome hôte qui peut engendrer des distorsions de la matrice à dopage élevé, ou encore du site d'insertion dans la matrice. Un ensemble d'ions n'aura donc pas la même largeur inhomogène selon la matrice dans laquelle ils sont insérés. $\Gamma_{inh,opt}$ peut varier de quelques dizaines de MHz au THz dans de rares cas [74, 94]. Cette largeur est cependant de nature statique, et est indépendante de la température. Pour la mesurer, il faut se placer dans un régime où $\Gamma_{inh} \gg \Gamma_h$. Dans les matériaux de haute cristallinité, une température cryogénique autour de 10 K suffit. Dans le domaine optique, lorsque la largeur inhomogène est suffisamment fine, et l'éclatement hyperfin assez élevé, il est possible de visualiser directement les niveaux de spin en absorption si le laser est assez fin spectralement. Ceci est possible dans ^{171}Yb:YSO par exemple, et le Chapitre 3 sera consacré à l'étude de Γ_{inh} selon les conditions de croissance. En effet, comme nous le verrons dans le Chapitre 2, les paramètres relatifs à la croissance de monocristaux ont une forte influence sur la qualité cristalline du matériau final. Le champ magnétique permet aussi de révéler la structure hyperfine, si l'éclatement n'est pas suffisant à champ nul.

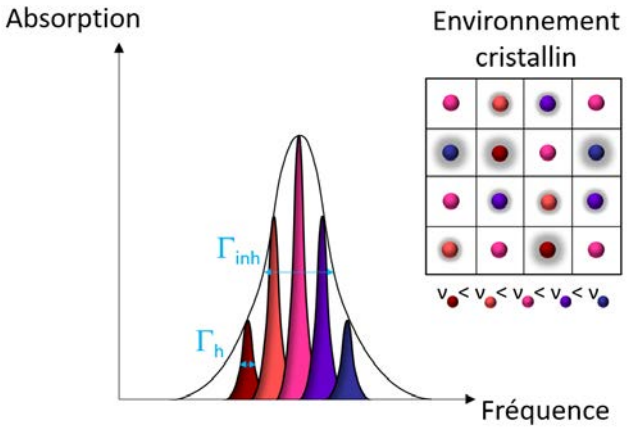


FIGURE I.7 – Distribution des largeurs homogènes causée par des différences d'environnement dans la matrice, constituant la largeur inhomogène. Le nuage gris diffus autour des atomes représente l'intensité des perturbations dans l'environnement cristallin.

I.2.3 Revue de la littérature

Selon l'ion considéré, et donc le type d'interactions rencontrées, la structure énergétique et la sensibilité à l'environnement vont varier fortement. À cela se rajoute l'effet de la matrice, dont la symétrie et la qualité cristalline sont responsables d'une disparité encore plus grande des propriétés des ions terres rares en matrice cristalline. Les Table I.1 et Table I.2 non exhaustives ci-dessous rassemblent les principaux systèmes rencontrés dans les travaux portant sur les problématiques quantiques, et s'inspirent de différentes revues plus complètes sur le sujet, dont [74, 94, 95]. Le premier tableau se concentre sur les transitions dans le domaine optique, et donne la longueur d'onde optique d'intérêt λ, la force d'oscillateur f, le temps de vie optique $T_{1,opt}$, et les largeurs inhomogènes $\Gamma_{inh,opt}$ et homogènes $\Gamma_{h,opt}$ optiques dans plusieurs systèmes de monocristaux dopés aux ions de terre rare. Le second concerne les transitions de spin nucléaire, et présente le moment de spin nucléaire I, le temps de vie des transitions de spin $T_{1,spin}$, ainsi que les les largeurs inhomogènes $\Gamma_{inh,spin}$ et homogènes $\Gamma_{h,spin}$ de spin.

Système	λ (nm)	f (10^{-6})	$T_{1,opt}$ (μs)	$\Gamma_{inh,opt}$ (GHz)	$\Gamma_{h,opt}$ (kHz)
Pr:YSO 200 ppm [96, 118–121]	606	0.3	164	4.4	2.9 (2.1, 7 mT)
Pr:LN 0.1% [94, 122, 123]	618	0.08	160	1700	80
Pr:$La_2(WO_4)_3$ 0.2% [94, 122, 123]	603	0.02	64	10.4	20
Nd:YVO_4 10 ppm [124, 125]	880	8	100	2	12 (1.5 T)
Nd:YSO 10 ppm [65, 97, 126]	883	0.3	300	6	3.5 (0.3 T)
Eu:Y_2O_3 2% [53, 100]	581		860	5	0.6
Eu:YSO 0.1% [93, 98, 127, 128]	580	0.013	1970	1.7	0.24 (0.12, 10 mT)
Er:LN 80 ppm [123, 129]	1532	1.4	2000	180	700
Er:YSO 15 ppm [63, 99, 113]	1536	0.26	11400	0.18	106 (0.07, 7 T)
Tm:LN 0.1% [123, 130]	783	4	160	90	28
Tm:YAG 0.1% [131–134]	793	0.09	800	20	5
Yb:YAG 500 ppm [135]	967	1.1	860	3.6	5 (2.5 T)
^{171}Yb:YVO 100 ppm [136]	984	15.8	267	0.28	≈3 (1.5 T)
^{171}Yb:YSO 10 ppm [102, 106, 108, 137]	981	0.37	1300	0.56	1.1

TABLE I.1 – Comparaison de différents systèmes constitués d'ions de terres rares insérés en matrice monocristalline à basse température pour les transitions optiques. Le champ magnétique est indiqué le cas échéant.

Système	I	$T_{1,spin}$ (s)	$\Gamma_{inh,spin}$ (kHz)	$\Gamma_{h,spin}$ (Hz)
Pr:YSO 200 ppm [96, 118–121]	5/2	145	50	637 (7.6×10^{-3}, Z+DD)
Pr:LN 0.1% [94, 122, 123]	5/2	≈100	≈ 20 kHz (32 mT)	
Pr:$La_2(WO_4)_3$ 0.2% [138–140]	5/2	17	105	640 (2, Z)
Nd:YSO 10 ppm [65, 97, 126]	7/2	4 (0.5 T)	240 (0.5 T)	35 (0.5 T)
Eu:Y_2O_3 2% [53, 100]	5/2	2.9×10^5	200	
Eu:YSO 0.1% [93, 98, 127, 128]	5/2	2×10^6	21	1.4×10^{-5} (Z+DD)
Er:LN 80 ppm [123, 129]	7/2	660		
Er:YSO 15 ppm [63, 92, 99, 113]	7/2	0.1	350	1061
Tm:LN 0.1% [123, 130]	1/2	37 (35 mT)		
Tm:YAG 0.1% [131–134]	1/2	268 (10 mT)	500	1.4
^{171}Yb:YVO 100 ppm [136]	1/2	0.2	250 (440 mT)	48 (440 mT)
^{171}Yb:YSO 10 ppm [102, 106, 108, 137]	1/2	0.193	≈1000	318

TABLE I.2 – Comparaison de différents systèmes constitués d'ions de terres rares insérés en matrice monocristalline à basse température pour les transitions de spin. Le champ magnétique est indiqué le cas échéant, Z=ZEFOZ, DD=découplage dynamique.

I.3 Application des terres rares dans les technologies quantiques

I.3.1 Conditions nécessaires à leur utilisation

Avant même d'imaginer de potentielles applications quantiques avec les ions de terres rares, un obstacle thermique doit être pris en compte. Au delà d'environ 15 K, les interactions avec les phonons sont très élevées, et la largeur homogène augmente jusqu'à devenir la largeur dominante (par rapport à la largeur inhomogène). Entre environ 4 K et 15 K, il est possible de mesurer certaines grandeurs telle que la largeur inhomogène optique. Cependant, pour toutes les applications qui sont mentionnées dans ce manuscrit, et plus généralement pour le traitement de l'information quantique, l'utilisation de systèmes faisant appel à des ions de terres rares se fait obligatoirement en dessous de 4 K, pour effectuer du creusement de trou spectral ou bénéficier de longs temps de cohérence. Ainsi, l'utilisation de cryostats est indispensable, et plusieurs technologies existent pour descendre à des températures en dessous de 15 K. Les expériences décrites dans ce manuscrit ont été menées dans trois cryostats différents :

— Cryostat en circuit fermé (T≤10 K) : principalement utilisé pour les mesures d'absorption, cet équipement de type Gifford-McMahon est le plus simple des trois, avec seulement un compresseur et un détendeur pour injecter l'hélium, et une pompe primaire et secondaire pour diminuer la pression dans l'enceinte. L'échantillon est placé sur un doigt froid,

et le contact thermique entre les deux est assuré par de la laque d'argent.
— Charlie, cryostat en circuit fermé à dilution (50 mK $\leq$ T $\leq$ 10 K) : utilisé pour l'ensemble des mesures de creusement de trous spectraux et de cohérence à champ nul de ce manuscrit. Pour atteindre de telles températures, un mélange de He^3 et He^4 est utilisé, qui se sépare en deux phases en dessous de 1 K. La phase riche en He^3 se dilue dans celle riche en He^4 de manière endothermique, ce qui est analogue au principe de la détente de l'hélium dans le vide dans le cryostat précédent.
— Alice, cryostat à hélium liquide (1.4 K $\leq$ T $\leq$ 4 K) : ce système consiste à remplir un réservoir d'hélium avant chaque expérience, qui va s'évaporer au fur et à mesure, ce qui limite donc en temps la durée de la mesure. La chambre où est placé l'échantillon est séparée du réservoir par une vanne pointeau qui permet de contrôler exactement la quantité d'hélium injectée, celui-ci étant à l'état super-fluide en dessous de 2.2 K. Cette installation est également équipée de bobines permettant de créer un champ magnétique, dont nous nous sommes servis dans le Chapitre 6 pour déterminer la structure énergétique de $^{171}Yb:LiNbO_3$.

Une autre condition à l'utilisation des ions de terres rares est de pouvoir adresser leurs raies extrêmement fines. Selon le type de mesure choisie, il est donc primordial de pouvoir interagir de manière assez résolue avec les ions actifs. Dans le cas des excitations micro-ondes, utilisées pour adresser les transitions de spin, une erreur expérimentale peut se trouver dans l'aire des impulsions mises en jeu, ce qui induit une erreur dans la phase des spins. Cela peut réduire la durée apparente de la cohérente par exemple. Certaines solutions ont été développées pour contrer ces erreurs, et seront discutées dans le Chapitre 5. Dans le cas d'une excitation optique, la limite se trouve bien souvent dans la largeur spectrale du laser lui-même, qui doit être réduite le plus possible. Différentes solutions existent, dont des cavités laser intrinsèquement stable, ou l'utilisation de cavités de référence. Un exemple de stabilisation vient des ions de terres rares eux-mêmes, puisqu'il est possible de verrouiller la fréquence du laser sur une fenêtre de transparence créée dans la largeur inhomogène d'un cristal dopé par des ions terres rares [141]. La finesse spectrale de cette zone de transmission est de l'ordre de deux fois la largeur homogène optique, pouvant donc atteindre quelques centaines de Hz. Cette fenêtre appelée trou spectral sera explicitée en détails dans le Chapitre 4.

I.3.2 Les mémoires quantiques pour l'ordinateur de demain

Par analogie avec l'ordinateur classique, l'ordinateur quantique utilise également des 0 et des 1 pour coder l'information, mais aussi l'infinité de combinaisons linéaires de ces deux états. Grâce à cette superposition, qui forme un qubit (par analogie au bit classique), il est possible de réaliser plusieurs opération simultanément, là où l'ordinateur classique doit procéder pas à pas. De cette possibilité découle bon nombre d'applications, telles que la modélisation de systèmes, la détection de signaux, ou encore la communication quantique [142], application dans laquelle s'insèrent ces travaux de thèse. Pour coder un qubit, le système utilisé doit présenter deux états distinguables. Dans le cas des terres rares, ces deux états peuvent être les niveaux fondamentaux et excités d'une transition optique, ou encore deux niveaux impliqués dans une transition de spin. Pour construire un réseau de communication quantique, il faut être capable de propager l'information sur de longues distances [16, 143]. Tout comme en communication classique, la lumière est le vecteur de propagation de choix. Celle-ci peut se faire en espace libre, mais des pertes trouvant leur origine dans l'inhomogénéité de l'atmosphère terrestre limitent la distance de travail à 144 km [144]. Les fibres optiques à longueur d'onde télécom (1.5 μm), d'ors et déjà utilisées pour les technologies classiques, peuvent alors être mises à profit dans le domaine quantique. La distance sur laquelle la superposition est préservée est ainsi prolongée jusqu'à 307 km [145]. Une étude a récemment démontré la possibilité de créer une clé quantique entre l'Europe et la Chine via un satellite [146]. En communication

horizontale, c'est-à-dire sans satellite, les pertes sont trop importantes au delà de 300 km, même avec une fibre optique. De cette limitation émerge la nécessité d'avoir des relais pour l'information quantique, qui pourront constituer les nœuds du réseau de communication : les répéteurs quantiques [147–149]. Ces dispositifs permettent de contourner les pertes à grande distance, et également de conserver l'intrication de qubits, nécessaire dans les applications de cryptage par exemple. Ce terme désigne la liaison entre deux qubits au niveau de leur fonction d'onde, l'un ne pouvant pas être défini sans la fonction d'onde de l'autre. La Figure I.8 illustre la propagation de l'intrication entre deux photons d'un nœud A, à un nœud D. Une première

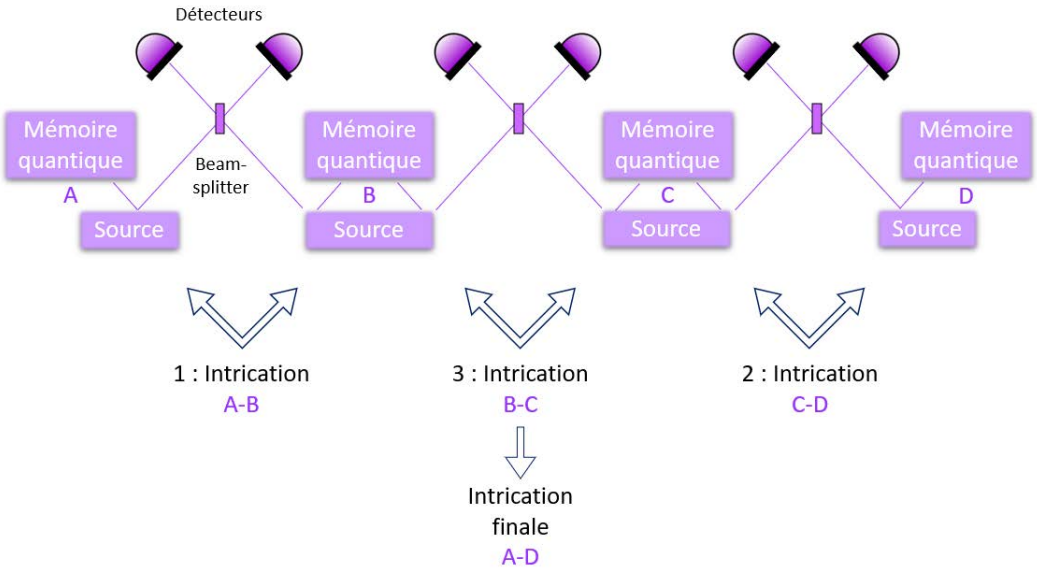


FIGURE I.8 – Propagation de l'intrication quantique dans un réseau de communication. Chaque nœud est constitué d'une mémoire quantique et d'un dispositif permettant de quantifier l'intrication. Adapté de [6].

intrication est réalisée entre deux photons A et B, qui sont respectivement envoyés dans une mémoire quantique, et dans un dispositif permettant de mesurer l'intrication. En effet, lorsque la mesure est effectuée sur le beam-splitter les mémoires deviennent intriquées. L'opération d'intrication est ensuite réalisée entre C et D, et chaque photon subit les mêmes étapes que pour A et B. Lorsque cette étape est réalisée, les photons contenus dans les mémoires B et C sont ré-émis, et leur intrication peut être vérifiée sur les détecteurs. Les photons A et D sont alors de ce fait intriqués, car leurs fonctions d'ondes sont liées par les intrications successives précédentes. Tout au long de ces étapes, les mémoires quantiques ont donc un rôle crucial, car elles permettent de stocker les photons en attendant que les intrications successives soient effectuées. Leurs caractéristiques essentielles doivent alors être de garder les photons en mémoire le plus longtemps possible, et de manière contrôlée (ré-émission à la demande du photon), d'émettre un photon le plus fidèle à celui stocké en entrée, et de permettre d'augmenter la vitesse d'intrication aux extrémités du réseau grâce à du multiplexage [150–152].

Comme discuté en Introduction, les ions de terres rares permettent de réaliser de telles mémoires, grâce à leur long temps de cohérence électronique et/ou nucléaire à basse température, qui offrent de nombreux niveaux de stockages. Dans un premier temps, il est possible de n'exploiter que les transitions optiques, et utiliser des séquences s'inspirant de la technique de l'écho de photon. Cette dernière met en jeu deux impulsions de lumière séparées d'une durée τ, qui permettent de rephaser les spins électroniques pour produire une émission collective cohérente de lumière à 2τ ; la constante de temps relative à ce rephasage étant le temps de cohérence du système T_2. L'écho de photon est un protocole de mémoire à la demande, car seule la présence de

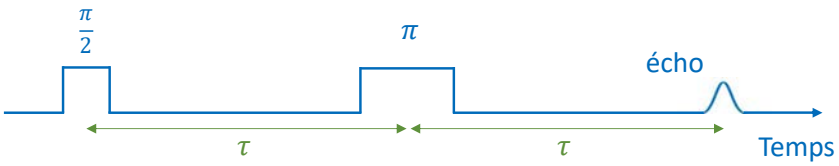


FIGURE I.9 – Principe de la séquence à deux impulsions permettant d'obtenir un écho de photon.

Un premier type de protocoles de mémoire quantique s'inspire de la séquence d'écho de photon, et dépend directement de T_2. Cette catégorie ne nécessite pas de préparation préalable du système, et son principe repose sur une séquence de trois impulsions ($\pi/2$-π-π), avec suppression de l'écho correspond aux deux premières impulsions, et collection d'un écho à la fin de la séquence. Pour supprimer le premier écho et retrouver toute l'information dans le second, différentes pistes ont été explorées. Le protocole ROSE (Revival of silenced echo) utilise un désaccord de phase entre les deux premières impulsions pour supprimer l'émission de l'écho, tandis que le protocole HYPER (Hybrid photon-echo rephasing) utilise l'effet Stark dans un gradient de champ électrique pour minimmiser le rephasage et ainsi réduire fortement l'intensité de l'écho. Des démonstrations de ces deux protocoles ont été effectuées dans Tm:YAG ainsi que Er:YSO [159–161] pour ROSE, et dans Pr:YSO pour HYPER [162]. Enfin, le protocole SEMM (Stark echo modulation memory) utilise lui des impulsions électriques pour annuler l'écho primaire, ce qui a été mis en place dans un échantillon monocristallin de Eu:YSO [163], ainsi que dans des nanoparticules du même système [38]. Ces stratégies sont efficaces dans la mesure où le système peut être utilisé sans préparation au préalable, et l'intégralité de la largeur inhomogène peut être utilisée pour du multiplexage. Cependant, l'efficacité de tels protocoles repose sur la capacité des impulsions π à inverser la population de manière satisfaisante, ce qui

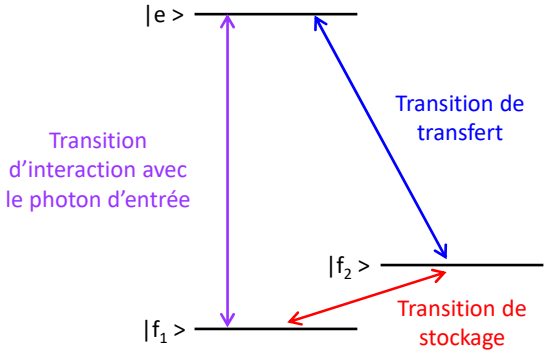


FIGURE I.10 – Schéma énergétique d'un système Λ.

schéma est composé de deux niveaux fondamentaux, et un niveau excité. Le photon en entrée

de la mémoire interagit avec la transition f_1-e, créant ainsi une cohérence optique entre ces deux niveaux. L'application d'un second laser résonant avec f_2-e permet de transférer cette cohérence sur les niveaux fondamentaux, c'est-à-dire entre $|f_1\rangle$ $|f_2\rangle$. Les deux niveaux fondamentaux correspondent par exemple à des niveaux de spin nucléaire dans les ions de terres rares, qui possèdent des temps de vie et surtout de cohérence très longs, ce qui confère à la mémoire des temps de stockage élevés. La cohérence est ensuite retransférée dans la transition optique, depuis laquelle le photon sera ré-émis à la fréquence de la transition f_1-e. Pour résoudre le problème de la fluorescence, des protocoles utilisent donc le transfert de cohérence vers des niveaux de longues durées de vie possible dans les systèmes Λ. Une des conditions à l'efficacité de ces schémas est l'absorption élevée, ainsi que l'accord spectral entre la largeur inhomogène des transitions et celle du photon incident.

Un premier exemple de protocoles permettant d'exploiter le système Λ, propose par exemple d'utiliser un champ électrique pour compenser la faible largeur inhomogène de systèmes à forte absorption. Dans les protocoles CRIB (Controlled reversible inhomogeneous broadening, [119]), et GEM (Gradient echo memory, [164]), un pic d'absorption fin est créé par pompage optique, puis le champ électrique est utilisé pour augmenter la largeur inhomogène de la transition par effet Stark pour égaler la largeur spectrale du photon incident. Dans le premier schéma de mémoire, le champ est perpendiculaire à la propagation de la lumière, et parallèle dans le second, ce qui est plus avantageux dans le cas de systèmes présentant de très faibles Γ_{inh}. Le changement de signe du champ électrique appliqué permet de refocaliser les spins par inversion temporelle, et l'écho se propagera dans la direction opposée au photon incident. Ces protocoles ont été implémentés dans Pr^{3+} [165], Eu^{3+} [164, 166], et Er^{3+} [167], dans YSO.

Un autre protocole permettant de tirer parti des transitions de spin nucléaire des ions de terres rares est nommé l'AFC (Atomic frequency comb). Ce protocole est le plus utilisé, et une étude sur le potentiel de ^{171}Yb:YSO dans ce schéma a été récemment publiée [66]. Ce paragraphe s'attache donc à en détailler le principe, et un état de l'art plus complet sera effectué dans le Chapitre 4, pour motiver l'étude expérimentale de ^{171}Yb:YSO par rapport aux systèmes déjà étudiés. Le concept derrière le protocole AFC est détaillé dans [125, 168, 169], et repose sur le creusement de trous spectraux dans la largeur inhomogène d'une transition optique. Cet ensemble de trous périodiquement espacés forme un peigne spectral, qui a donné son nom au protocole, illustré en Figure I.11. Le peigne peut être caractérisé par sa finesse F, qui est le rapport entre l'écart spectral entre les pics Δ, et la largeur de la dent γ. Pour le système Pr:YSO par exemple, les valeurs optimales sont respectivement de 250 kHz et ≈100 kHz, ce qui donne une finesse $F = 2.5$ environ [169]. Les trous spectraux sont des fenêtres de transparence creusées dans la largeur inhomogène du système. Une description plus détaillée de ce mécanisme sera faite dans le Chapitre 4. Considérons tout d'abord une structure à trois niveaux composée de deux niveaux fondamentaux $|f_1\rangle$ et $|aux\rangle$, et un niveau excité $|e\rangle$. Préalablement à l'envoi du photon incident, l'absorption relative à la transition f_1-e est préparée de sorte à former un peigne spectral, dont les pics sont espacés de Δ, avec une largeur de γ. L'espacement entre les pics est déterminé par la largeur homogène optique du système, et la profondeur des trous d dépend du coefficient d'absorption de l'échantillon. L'efficacité du système sera maximale si le trou est creusé jusqu'à la ligne de base, pour éviter toute réabsorption. Le niveau $|aux\rangle$ est nécessaire à la redistribution de population requise pour former les trous spectraux. La largeur homogène doit être la plus fine possible, car le peigne va former un réseau atomique sur lequel le photon incident va diffracter. Par analogie à la diffraction spatiale d'un faisceau optique sur des fentes, le photon diffracte temporellement sur un réseau fréquentiel, si celui possède un pas plus fin que la largeur spectrale du photon. Celui-ci est donc réparti sur l'ensemble des dents du peigne, et rephase après un temps $1/\Delta$, pour former un écho. L'AFC ne nécessite pas d'impulsion π, ce qui réduit grandement les problèmes d'émission spontanée. Pour obtenir

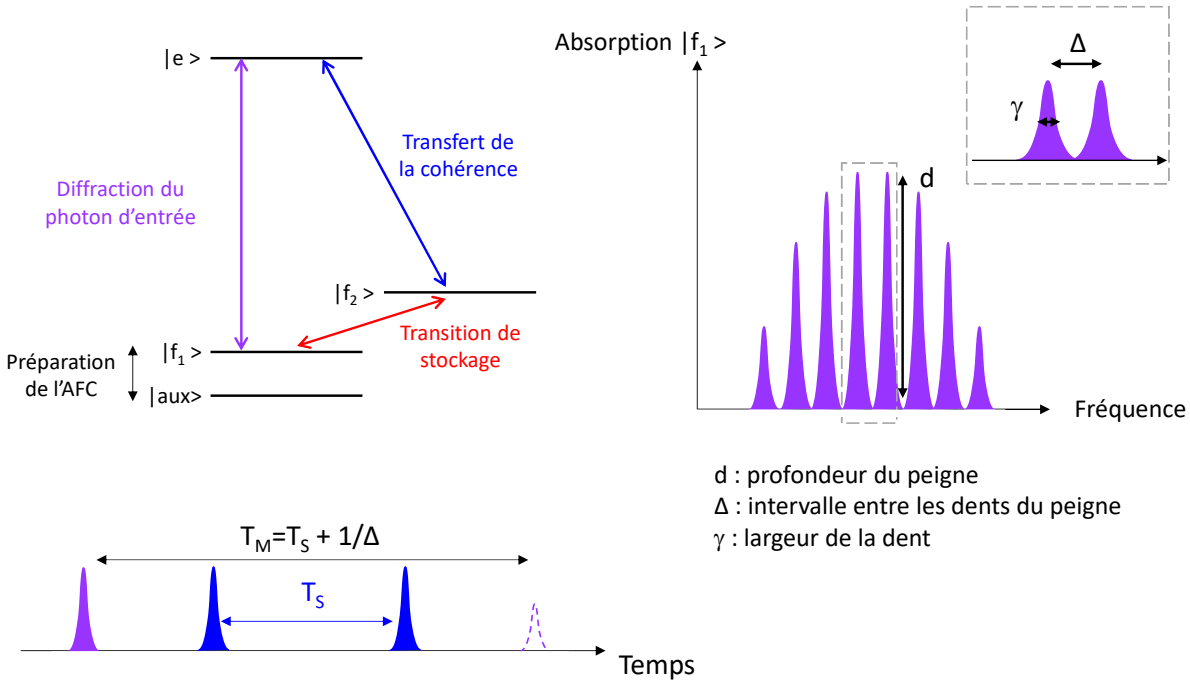


FIGURE I.11 – Séquence utilisée dans le protocole AFC.

une mémoire à la demande, un troisième niveau hyperfin est réquisitionné, noté $|f_2\rangle$ sur la Figure I.11. En intercalant des impulsions de transfert à la fréquence de la transition f_2-e, la cohérence optique est transférée aux niveaux hyperfins, et profite des $T_{2,spin}$ traditionnellement plus élevés. Le temps de stockage total T_M est alors déterminé par les caractéristiques du peigne, mais également par la durée T_S entre les impulsions permettant le stockage hyperfin : $T_M = 1/\Delta + T_S$. De nombreux systèmes ont été mis au banc d'essai de ce protocole. L'efficacité des mémoires AFC peut être réduite lorsque l'absorption est faible à cause d'un peigne trop fin. Le couplage avec des guides d'onde ou des résonateurs a été exploré dans la littérature, et donne des résultats prometteurs dont quelques exemples seront donnés en introduction du Chapitre 6. À noter que pour bénéficier des temps de cohérence longs des niveaux de spin nucléaire, une préparation préalable du système est indispensable, qui peut être compliquée dans le cas d'une structure hyperfine complexe. La preuve d'une mémoire réalisée directement à partir d'un écho de spin a été établie dernièrement [170].

Au lieu d'exploiter les niveaux hyperfins, une variante propose de ne pas utiliser de transition de spin, mais de créer de multiples AFC en parallèle dans la largeur inhomogène, et ainsi d'accéder à de grandes capacités de multiplexage [171]. Pour la détection, l'écho correspondant à la fréquence d'intérêt est sélectivement filtré par une cavité permettant de laisser passer le signal. Cette stratégie repose uniquement sur la cohérence de l'état excité optique, mais permet de profiter des $\Gamma_{inh,opt}$ élevées dans certaines matrices. Des études de l'ion Tm^{3+} inséré dans un guide d'onde en Ti:$LiNbO_3$ ont été menées [171], ou encore dans une fibre optique dopée à l'erbium [172], permettant de travailler avec une bande passante de 8 GHz. Une étude récente a été publiée sur un cristal de Tm:YGG [173], et démontre la possibilité de créer jusqu'à 11 modes. Dans ce dernier exemple, un temps de stockage maximal de 13.1 μs est obtenu, avec une finesse F du peigne spectral utilisé de ≈ 2.

Enfin, le dernier protocole tirant parti de ce système Λ n'utilise pas l'écho de photon, mais la création d'une fenêtre de transmission étroite créée dans la transition f_1-e, qui engendre une forte variation d'indice dans le matériau. Ce phénomène a pour effet de "compresser"

spatialement la lumière car sa vitesse de propagation est fortement réduite. Ce protocole appelé EIT (Electromagnetically induced transparency, [153, 154]), permet alors de piéger la lumière lorsque le laser est éteint, tout en transférant la cohérence du système dans la transition entre niveaux fondamentaux. L'avantage est ici de ne pas être dépendant de l'état excité, et donc d'éviter l'émission spontanée du photon, source principale de bruit dans les mémoires quantiques. Ce protocole a notamment été exploré avec l'ion Pr^{3+}, dans YSO [121, 155], dans lequel un stockage de plus de 40 s a pu être obtenu grâce à des techniques de découplage dynamiques (voir Chapitre 5), ou encore dans $La_2(WO_4)_3$ [156].

I.3.3 L'analyse spectrale pour la détection à haute résolution de signaux radiofréquences

L'analyse de signaux radiofréquences (RF) peut être opérée par des cristaux dopés aux ions de terres rares, dans laquelle ils jouent le rôle de processeur optique. Dans cette application de détection, les signaux RF à analyser sont transférés sur une porteuse optique à la fréquence d'une transition optique d'un ion de terre rare, à l'aide d'un modulateur. Il existe deux architectures d'analyse : l'analyseur "photographique", et l'analyseur "arc-en-ciel". Ces deux configurations vont être décrites par la suite, mais elles sollicitent toutes deux des propriétés particulières de l'ion terre rare utilisé. En effet, dans les deux cas, la propriété de creusement de trou spectral est utilisée pour analyser les signaux RF. Les paramètres à retenir sont donc :

- $\Gamma_{inh,opt}$: limite la bande passante instantanée sur laquelle les signaux RF peuvent être analysés.
- $\Gamma_{h,opt}$: limite la résolution de l'analyseur, c'est-à-dire le plus petit détail spectral identifiable.
- T_1 : limite la durée pendant laquelle les structures spectrales restent utilisables, avant de s'effacer sous l'effet des relaxations. Selon le système utilisé, ce temps de vie correspond aux transitions hyperfines ou Zeeman sous champ magnétique.

Un système particulièrement étudié pour l'analyse spectrale est Tm:YAG. L'ion thulium est non Kramers, avec I = 1/2, et sa structure énergétique est présentée en Figure I.12.

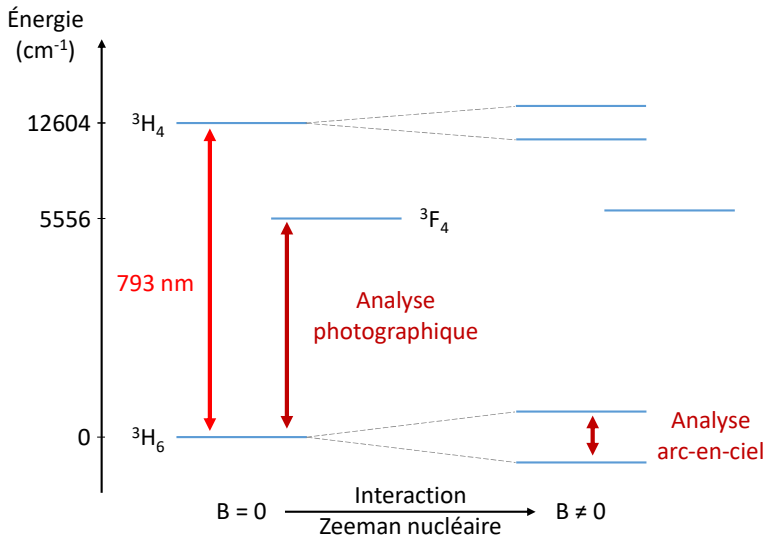


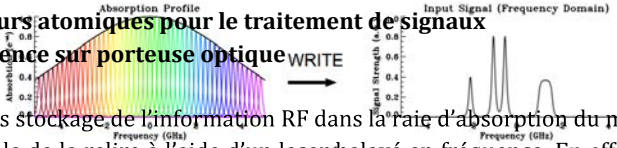
FIGURE I.12 – Structure énergétique de Tm:YAG avec et sans champ magnétique.

Les propriétés de ce système aux températures de l'hélium liquide (≈ 3.5 K), et sous champ magnétique (≈ 12 mT) sont : $\Gamma_{inh,opt}$ = 20 GHz, $\Gamma_{h,opt}$ = 9.5 kHz. Les T_1 sont relatifs à

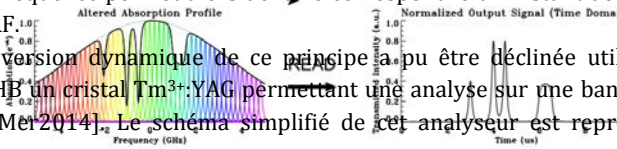
différentes transitions dans chaque architecture, et seront explicités par la suite.

I.3.3.1 Analyseur photographique

L'analyse photographique consiste à tirer profit de la largeur inhomogène optique, pour y graver les signaux RF de la porteuse optique qui est à fréquence fixe, accordée sur celle de la transition d'intérêt de l'ion choisi. Ici, le stockage se fait sans champ magnétique, via l'état métastable de l'ion thulium, et $T_{1,m} \approx 10$ ms [132]. Comme illustré en Figure I.13(haut), le signal optique illuminant le cristal est transposé sur sa bande d'absorption [174]. Un laser de lecture balayé en fréquence peut alors mesurer la transmission à travers l'échantillon, et une image temporelle du spectre RF est obtenue, comme il est visible sur la Figure I.13(bas) [132]. Le nombre de canaux est défini par le rapport Γ_{inh}/Γ_h. La vitesse du balayage en fréquence doit permettre de parcourir l'ensemble de la largeur inhomogène en une durée inférieure à T_1.



Après stockage de l'information RF dans la raie d'absorption du matériau, il est alors possible de la relire à l'aide d'un laser balayé en fréquence. En effet, une rampe linéaire de fréquence permet alors de faire correspondre un instant de lecture à une fréquence RF.



Une version dynamique de ce principe a pu être déclinée utilisant comme matériau SHB un cristal Tm^{3+}:YAG permettant une analyse sur une bande de 20 GHz [Mer2013, Mer2014]. Le schéma simplifié de cet analyseur est représenté sur la Figure I-3.

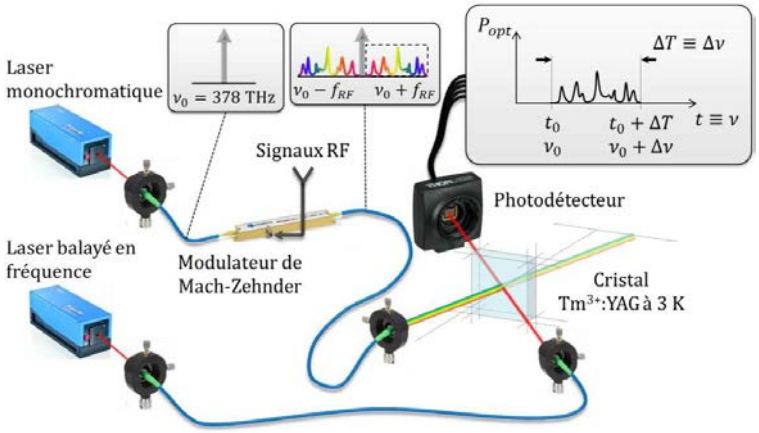


Figure I-3. Schéma simplifié du principe de l'analyseur spectral photographique. Le balayage du laser en fréquence, qui est continuellement répété, permet de faire correspondre un instant de mesure à une fréquence.

Dans cette version dynamique, des signaux RF modulés sur une porteuse optique monochromatique arrivent en continu, faisant évoluer le masque au cours du temps, pendant qu'un second laser effectue séquentiellement des rampes de fréquence. Ce faisant, il permet de compiler une multitude de clichés de la densité spectrale de puissance des signaux RF d'entrée. La période de répétition des rampes de fréquence de lecture détermine alors la résolution temporelle de cet analyseur spectral. Des résolutions sub-MHz ont pu être obtenues avec une SFDR (*Spurious Free Dynamic Range*) de plus de 60 dB [Mer2014]. En envoyant en continu les signaux RF, il est alors possible d'intercepter 100 % des signaux sur la bande passante analysée, ici 20 GHz, grâce à la mémoire du système. Cependant, la faiblesse de cet analyseur est sa difficulté à résoudre temporellement des impulsions courtes. En effet, la résolution temporelle est limitée par la période de répétition de la rampe de fréquence de lecture et le temps de stockage de l'information RF dans le spectre d'absorption, fixé par le temps de vie du niveau de stockage. De plus, en augmentant la cadence de lecture, on perd en résolution, comme illustré dans le Tableau I-2 extrait de [Mer2014].

FIGURE I.13 – Impression des signaux radiofréquences dans la bande d'absorption du cristal l'analyseur photographique (haut), et principe de l'analyseur photographique (bas), extraits respectivement de [174] et [132].

La porteuse est envoyée en continu sur le cristal, qui enregistre de façon dynamique l'évolution des signaux RF. Le second laser responsable de la lecture effectue des balayages répétés, et permet donc d'enregistrer des densités de puissance successives des signaux. La cadence de répétition des balayages détermine donc la résolution temporelle de l'analyseur [175]. Cela impose une contrainte sur la détection des impulsions courtes. En effet, le temps d'accès, représentant le temps nécessaire pour mesurer un spectre, est égal au rapport de la bande passante à analyser sur la vitesse de balayage du laser, qui est un facteur très limitant d'un point de vue technologique. Etant donné que les structures créées le restent pendant un temps long donné par T_1, il n'est pas possible de réagir de manière instantanée. L'augmentation de la fréquence de répétition des balayages engendrerait en outre une perte en résolution, car

pour lire fidèlement un trou spectral de largeur Γ_h, la vitesse de balayage r doit satisfaire la condition (I.16) [176] :

$$\sqrt{r} \leq \Gamma_h \tag{I.16}$$

La probabilité d'interception est cependant de 100%, et permet d'identifier la date d'arrivée, ainsi que l'évolution temporelle des signaux RF. Cette architecture est donc plutôt adaptée aux analyses haute résolution, qui ne nécessitent pas une résolution temporelle trop élevée.

I.3.3.2 Analyseur arc-en-ciel

Dans l'architecture arc-en-ciel, le cristal dopé terre rare endosse un rôle plus complexe que dans l'architecture précédente. En effet, il ne sert plus de stockage aux signaux RF, mais permet directement de les discriminer selon leur fréquence. À l'instar d'un prisme pour la lumière blanche, le cristal permet de faire diffracter les signaux en angle selon leur fréquence, ce qui a inspiré le nom de cette configuration. Les différentes composantes en angle sont alors directement collectées sur un détecteur matriciel, comme expliqué dans la Figure I.14(haut) [34, 177]. Ici, le stockage des réseaux se fait avec champ magnétique, pour pouvoir utiliser les niveaux Zeeman nucléaires de l'ion thulium, et $T_{1,Zn} \approx 10$ s [132]. La diffraction de la porteuse optique (#1 sur la figure) sur le cristal est similaire au principe de l'AFC, dans lequel un photon diffractait sur un peigne spectral. Ici, le signal diffracte sur le réseau spatial créé à chaque fréquence. En effet, un ensemble de réseaux de diffraction sont créés dans le cristal, en balayant à la fois la fréquence de gravure, mais aussi l'angle entre les deux faisceaux #3 et #4 interférant dans celui-ci. Le faisceau #1 est alors diffracté, et l'angle θ pour chaque composante de fréquence ν correspond à l'angle θ avec lequel le réseau de fréquence ν avait été programmé, voir Figure I.14(bas).

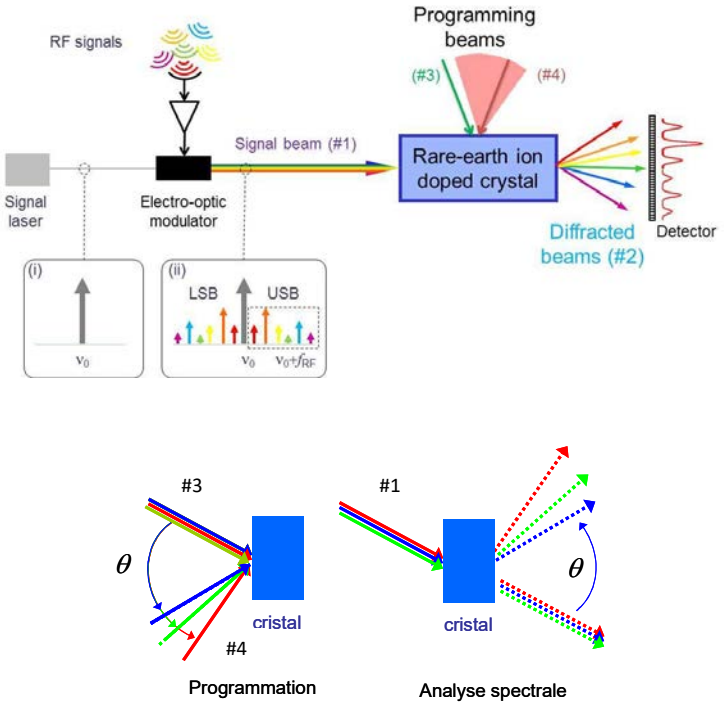


FIGURE I.14 – Principe de l'analyseur arc-en-ciel, extrait de [34] (haut), et programmation du cristal : balayage simultané de la fréquence et de l'angle entre #3 et #4, puis diffraction du faisceau incident #1 (bas).

De part la puissance optique mise en jeu, et l'excitation massive de toutes les classes d'atomes du cristal, de la diffusion spectrale instantanée peut limiter l'efficacité de diffraction de cette architecture, en induisant une chauffe locale du cristal qui dégrade ses propriétés [132]. La dynamique et la sensibilité sont alors réduites. Un autre facteur limite quelques peu l'utilisation de cette architecture. En effet, la résolution spectrale est intimement liée à la résolution angulaire des réseaux à graver dans le cristal. Le nombre de canaux accessibles est alors limité par des facteurs mécaniques d'imagerie, de taille des pixels des détecteurs, et de limite de diffraction. Il atteint par exemple le nombre de 200 pour une taille de faisceau de 500 μm, là où l'architecture photographique peut offrir une plus grande résolution. À noter également que la programmation en angle impose une condition sur le matériau utilisé. En effet, celui-ci ne doit pas être biréfringent, de sorte à ne pas perdre la relation de phase entre les différents faisceaux. Cette architecture ne peut par exemple pas être réalisée avec un cristal en YSO (biréfringent biaxe), mais bien avec du YAG.

La probabilité d'interception est cependant encore de 100%, la programmation du cristal étant continue et rafraîchie à intervalles réguliers, et la porteuse traversant elle aussi en tout temps les réseaux gravés. L'avantage majeur de la configuration arc-en-ciel réside dans le temps d'accès, qui n'est ici pas limité par le balayage en fréquence de la largeur inhomogène du cristal. En effet, celui-ci sépare instantanément les signaux RF. De plus, le bruit est intégré sur des temps très courts par rapport à la configuration photographique, ce qui confère à cette architecture une dégradation très réduite de la dynamique pour les signaux impulsionnels, la mesure se faisant sur fond noir (ce qui n'est pas le cas dans l'analyse photographique).

I.4 Le monocristal de ^{171}Yb:YSO

I.4.1 L'ion ytterbium

L'ion Yb^{3+} est un ion Kramers, avec une structure électronique en $4f^{13}$, et possède donc un spin électronique effectif de S = 1/2. Cela lui confère une décomposition en basse symétrie sous la forme de deux multiplets dégénérés $^2F_{7/2}$ (4 niveaux) et $^2F_{5/2}$ (3 niveaux), séparés par environ 10204 cm^{-1}, soit environ 980 nm. Sous sa forme oxyde, il se présente sous la formule brute Yb_2O_3. Son rayon ionique dépend de la coordination qu'il adopte dans la maille cristalline. Par exemple, en coordination 6 (adoptée dans YSO), son rayon est de 0.858 Å [178]. Pour comparaison, le rayon ionique de l'erbium dans la même coordination est de 0.881 Å, et de 0.892 Å pour l'yttrium. La substitution de Y^{3+} par les deux lanthanides dans YSO n'occasionne donc que très peu de gène stérique, ce qui explique les faibles largeurs inhomogènes généralement rencontrées pour les cristaux de YSO dopés aux ions de terres rares. Dans le cas des grenats (YAG et YGG) ou encore $LiNbO_3$, ce sont d'autres mécanismes qui limitent la largeur inhomogène lors de l'insertion des ions de terre rare. En effet, des défauts d'antisite diminuent la qualité cristalline dans le YAG, alors que de fortes contraintes et la stœchiométrie en Ga en sont responsables dans YGG. Enfin des problèmes de taille de site d'insertion et de compensation de charge ont lieu dans la matrice $LiNbO_3$.

Yb^{3+} existe sous plusieurs formes isotopiques, possédants des spins nucléaires I variés :

- I = 0, abondance naturelle 69.59% : les principaux isotopes sont $^{172}Yb^{3+}$, $^{174}Yb^{3+}$, et $^{176}Yb^{3+}$
- I = 1/2, abondance naturelle 14.28% : $^{171}Yb^{3+}$
- I = 5/2, abondance naturelle 16.13% : $^{173}Yb^{3+}$

Dans ces travaux de thèse, nous nous intéressons à l'isotope $^{171}Yb^{3+}$. Avec I = 1/2, il est le seul ion de terre rare paramagnétique à présenter une structure hyperfine simple, avec seulement 4 niveaux de spin nucléaire. En comparaison, $^{167}Er^{3+}$ et $^{145}Nd^{3+}$ possèdent 16 niveaux hyperfins,

avec I = 7/2, ce qui rend leur utilisation dans les technologies quantiques beaucoup plus difficile, notamment dans les étapes de préparation des états avant les protocoles de mémoires. Une étude récente a néanmoins démontré de sérieux progrès concernant cette initialisation dans $^{167}Er^{3+}$ [64]. Grâce à la basse symétrie dans YSO, $^{171}Yb^{3+}$ possède la propriété supplémentaire de présenter une levée de dégénérescence à champ magnétique nul, doublée d'un point ZEFOZ (ZEro First Order Zeeman, voir I.2.1). Ces deux propriétés sont très avantageuses car elles

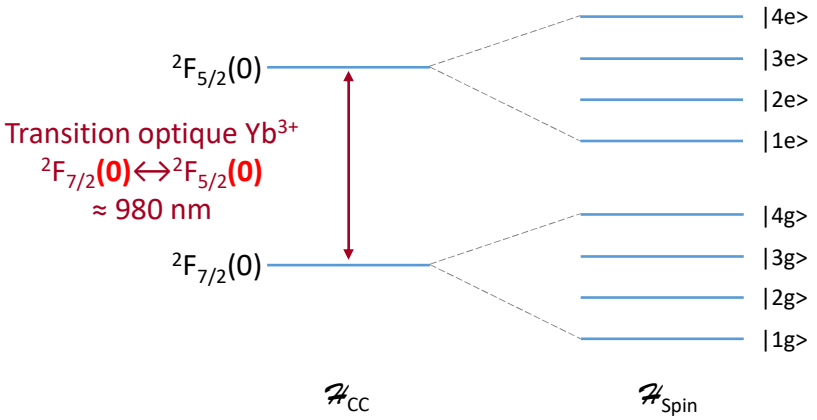


FIGURE I.15 – Structure hyperfine de l'isotope $^{171}Yb^{3+}$ dans YSO.

I.4.2 La matrice Y_2SiO_5

La matrice au cœur de ces travaux de thèses est un orthosilicate d'yttrium, de formule Y_2SiO_5. Cette matrice est largement utilisée pour les technologies quantiques, comme nous l'avons vu jusqu'à présent, et son utilisation massive trouve son origine dans certaines propriétés particulièrement intéressantes.

YSO est un cristal monoclinique de symétrie C_{2h}^6 (groupe d'espace $C_{2/c}$, n°15). Les paramètres de maille sont les suivants : a = 10. 41Å, b = 6.721 Å, c = 12.49 Å, $\alpha = \gamma = 90°$ et β = 102.39° [179]. La maille cristalline est représentée en Figure I.16, grâce au logiciel Vesta (https://jp-minerals.org/vesta/en/, [180]). Cette maille est composée de huit unités formulaires de Y_2SiO_5, et les ions Y^{3+} occupent deux sites cristallographiques de symétrie locale triclinique C_1, tout comme les siliciums et oxygènes. Les yttriums sont insérés dans des polyèdres YO_6 ou YO_7 légèrement déformés, qui sont représentés en deux bleus différents dans la figure. Le site d'insertion à sept oxygènes offre un volume d'insertion plus grand et un éclatement en champ cristallin plus réduit [106], et est dénommé site I. Le site coordonné à six oxygènes est le site II. Ces deux sites ont des propriétés spectroscopiques différentes, et leur longueur d'onde pour la transition optique dans le vide est respectivement de 981.463 et 978.854 nm. Les 5 atomes d'oxygène d'une unité sont organisés de la façon suivante : 4 oxygènes dans un polyèdre SiO_4, et 1 oxygène interstitiel non relié à un atome de silicium, et entouré de quatre atomes d'yttrium. De plus, un axe C_2 est confondu avec l'axe b dans le cristal [181]. Lors du dopage, les ions ytterbium peuplent équitablement les deux sites de basse symétrie C_1. Celle-ci est à l'origine de l'éclatement des niveaux cristallins à champ nul. Nous verrons dans le Chapitre 6 qu'une symétrie différente modifie la structure hyperfine, et ne permet pas une levée totale de la dégénérescence

à champ nul dans $LiNbO_3$. En plus des deux sites dont la fréquence optique diffère légèrement, des sites non équivalents magnétiquement sont observables lorsqu'un champ est appliqué hors des directions parallèles et perpendiculaires à l'axe b. Cela peut donc compliquer l'analyse RPE,

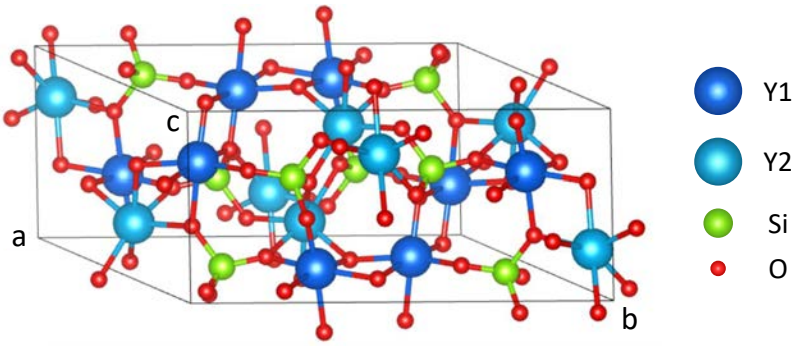


FIGURE I.16 – Maille élémentaire de Y_2SiO_5. Les deux sites C_1 de l'yttrium dans lesquels s'insèrent les ions de terres rares sont représentés en bleu foncé et clair.

Dans le cadre d'études spectroscopiques, les axes diélectriques utilisés diffèrent des axes cristallographiques classiques, et sont b (0 1 0), D1 (-33 0 -67) à 23.8° de c dans le plan ac, et D2 (464 0 -83) à 11.4° de a dans ac [182]. YSO est donc un cristal biréfringent biaxe [183], ce qui complique la programmation du cristal par plusieurs faisceaux en analyse spectrale. L'ensemble des études réalisées dans ce manuscrit sont effectuées dans cette base. La matrice est transparente dans le visible et proche IR, et présente une forte bande d'absorption dans l'UV à 257.23 nm [184].

Enfin, une propriété essentielle de la matrice YSO est le faible bruit magnétique qu'elle offre aux ions de terres rares insérés lors du dopage. En effet, les moments magnétiques ou l'abondance des isotopes à spin nucléaire non nul des éléments constitutifs Y, Si et O, sont très faibles [185, 186]. Ces grandeurs sont listés dans la Table I.3 :

Élément	I	Abondance naturelle	Moment magnétique
^{89}Y	1/2	100%	-0.137μ_N
^{29}Si	1/2	4.7%	-0.555μ_N
^{17}O	5/2	0.038%	-1.893μ_N

TABLE I.3 – Abondance naturelle et moment magnétique des éléments constitutifs de YSO possédant un spin nucléaire.

Les ions actifs ne seront que très peu perturbés par l'yttrium, et les deux autres spins nucléaires sont en trop faible quantité pour que leur contribution soit importante. D'autres matrices sont utilisées pour leur faible bruit magnétique, comme par exemple $CaWO_4$, mais celle-ci possède une symétrie plus haute et des problèmes de compensation de charge. Le faible bruit magnétique dans YSO, couplé à la structure ZEFOZ à champ nul de l'isotope ^{171}Yb, offre donc une configuration où les ions actifs sentiront très peu de perturbations venant de l'environnement.

I.4.3 Défauts potentiels dans le cristal

La structure périodique cristalline parfaite n'existe pas, et des défauts sont toujours rencontrés, même dans un monocristal, pour minimiser l'entropie du système. Dès que la température est différente de 0 K, l'entropie du système augmente. Des défauts apparaissent alors, et la variation d'enthalpie liée à leur formation permet d'aboutir à un minimum d'enthalpie libre G pour une certaine concentration des défauts. Ce paragraphe n'est qu'une introduction théorique. Une étude plus détaillée sur nos cristaux de ^{171}Yb:YSO sera effectuée au Chapitre 3. Les défauts peuvent être séparés en plusieurs catégorie selon leur dimension dans l'espace.

Les défauts ponctuels perturbent l'ordre du cristal sur des échelles réduites, typiquement celle de la maille cristalline, mais peuvent influer sur des propriétés macroscopiques, telle que la largeur inhomogène. Des lacunes peuvent par exemple se former, suite au départ d'un atome de son site cristallographique. Le plus souvent dans YSO, ce sont des lacunes d'oxygène qui peuvent se former, les défauts de Frenkel en oxygène interstitiel non relié à un Si étant les plus favorables thermodynamiquement [187, 188]. Des atomes interstitiels ou substitutionnels peuvent également être rencontrés. Une gène stérique peut alors engendrer des contraintes sur la maille, et augmenter le désordre, ce qui a un effet sur Γ_{inh}. Tout particulièrement pour les ions Kramers très sensibles à leur environnement, ces défauts ponctuels peuvent occasionner d'importantes perturbations. En effet, la lacune, si elle n'est pas compensée localement, ou l'impureté, peuvent être chargés, ce qui engendre un champ électrique local, auquel les ions Kramers sont très sensibles.

Une autre catégorie de perturbation à l'ordre cristallin concerne les défauts étendus. Ces structures linéaires sont appelées des dislocations, et correspondent à un glissement $\vec{B}$ d'une partie du cristal le long d'un plan cristallographique. Le vecteur $\vec{B}$ est le vecteur de Burgers de la dislocation. La ligne de dislocation correspond à la ligne du plan de glissement séparant les deux parties du cristal qui glissent l'une par rapport à l'autre [189, 190]. La Figure I.17 permet de comprendre la formation des deux types de dislocations existantes. Dans le premier cas, la ligne de dislocation est le segment OP, et dans l'autre, le segment MQ. Lorsque cette ligne est perpendiculaire à $\vec{B}$, la dislocation est en conformation coin, et si ces deux sont parallèles, alors la dislocation est appelée vis. La norme du vecteur de Burgers dépend de la distance interatomique dans le cristal. Dans les métaux, cette distance est de l'ordre de quelques Å, l'énergie nécessaire pour faire glisser des plans atomiques est donc moins élevée. Les densités de dislocation dans ces matériaux sont donc généralement plus élevées que dans les oxydes, qui ont des paramètres de maille plus grands. Nous verrons dans le Chapitre 2 suivant que des dislocations peuvent néanmoins se produire, notamment pendant le processus de croissance Czochralski. Ces défauts linéaires sont alors responsables d'un champ élastique de déformation, et engendrent de fortes contraintes dans le milieu. Ces perturbations peuvent alors avoir une répercussion sur la largeur inhomogène du système, qui va augmenter.

Enfin, des défauts planaires (2D) et volumiques (3D) peuvent être rencontrés dans certains matériaux, mais très peu dans les monocristaux de bonne qualité cristalline, généralement utilisés en optique. Les défauts 2D concernent plusieurs plans atomiques, et désignent typiquement les surfaces libres du cristal ou bien les joints de grains dans un échantillon polycristallin. Des défauts d'empilement peuvent également être rencontrés, surtout dans les métaux. Les défauts 3D peuvent désigner des précipités, c'est-à-dire la présence d'une phase cristalline au sein d'une autre. Ces deux types de défauts ne seront pas considérés dans la suite du manuscrit.

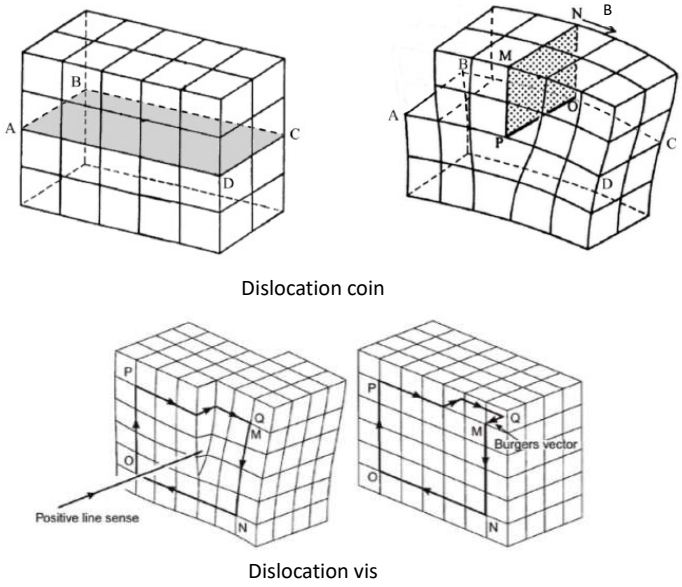


FIGURE I.17 – Illustration de l'effet d'une dislocation coin (haut) et vis (bas) sur un cristal, adaptée de [189, 190].

I.4.4 Le système ^{171}Yb:YSO faiblement dopé

Le système ^{171}Yb:YSO, fort des prédispositions offertes par les propriétés de la matrice YSO, et la structure énergétique de ^{171}Yb, a déjà fait l'objet d'un doctorat au laboratoire, mené par Sacha Welinski [67]. Les principaux résultats obtenus pour ^{171}Yb:YSO sont rassemblés dans les Table I.1 et Table I.2, et les publications relatives au système Yb:YSO, tous isotopes confondus, correspondent aux références [102, 106, 108, 137, 191].

Une étude spectroscopique haute résolution de l'isotope à spin nul a tout d'abord été effectuée sur la transition $^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2F_{5/2}(0)$, afin d'en déterminer la force d'oscillateur, ainsi que le temps de vie de l'état excité optique [106]. La caractérisation de la structure hyperfine de

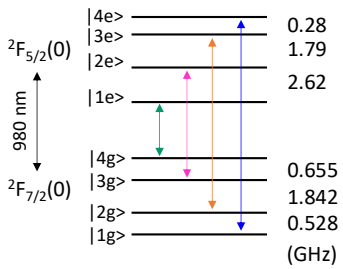


FIGURE I.18 – Structure énergétique de ^{171}Yb:YSO déterminée par creusement de trous spectraux. Les quatre flèches représentent les transitions fortes.

La dynamique d'un échantillon dopé à 50 ppm en Yb^{3+}, contenant donc environ 7 ppm d'isotope à I=1/2, a été étudiée. Sous champ magnétique, le temps de vie de la transition

électronique est limité par le processus direct, et une influence forte de l'ISD a été démontrée sur les isotopes à spin nul. Des temps de cohérence électronique de l'ordre de la centaine de μs ont pu être obtenus pour ^{171}Yb, et une augmentation jusqu'à 500 μs a été démontrée par découplage dynamique [191].

Enfin, la dynamique du système ^{171}Yb:YSO a été étudiée plus en détail [108]. Un phénomène de diffusion de la polarisation des spins a été observé dans un échantillon dopé à 10 ppm de ^{171}Yb:YSO isotopiquement enrichi [102]. Lors du pompage optique réalisé pour creuser un trou spectral, l'excitation se propage aux spins environnants sur une grande échelle, redistribuant peu à peu les populations dans les quatre transitions fortes du système. Ce phénomène baptisé DEOP pour Diffusion enhanced optical pumping, est illustré dans la Figure I.19. Lorsque le laser brûle un trou à une fréquence fixe pendant une durée élevée, la diffusion de polarisation dans l'échantillon fait que les spins voisins, bien que non initialement excités par le laser, sont à leur tour pompés. C'est alors l'ensemble de la largeur inhomogène qui est excitée, ce qui a pour effet de polariser le niveau initial pompé, comme le montrent les inserts présentant les populations dans les niveaux hyperfins fondamentaux. Ce phénomène trouve son origine dans les flip-flops très présents dans cet échantillon. En polarisant différemment les populations, il est possible de favoriser certains types de relaxations croisées dans les niveaux fondamentaux, et ainsi influencer le temps de cohérence. En effet, celui-ci est fortement réduit par ces basculements qui engendrent un champ de perturbation dans l'environnement. Ce mécanisme est donc limitant pour ce genre de système, et a tout intérêt à être réduit.

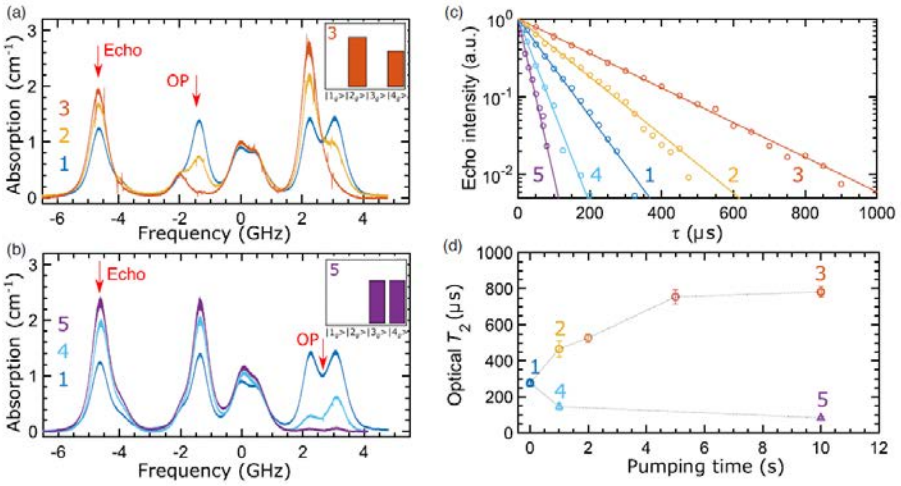


FIGURE I.19 – Effet du DEOP sur l'absorption d'un échantillon de ^{171}Yb:YSO dopé à 10 ppm. Plus le pompage est long, plus les populations sont redistribuées au sein des 16 transitions hyperfines (a-b). Suivant la fréquence de brûlage du laser, la redistribution de population favorise des types de flip-flops plus ou moins rapides, permettant de réduire ou d'augmenter le temps de cohérence optique (c-d). Extrait de [102].

I.5 À retenir

⇒ Les ions de terres rares possèdent des raies fines car leurs orbitales de valence 4f sont écrantées par les orbitales superficielles.

⇒ L'hamiltonien est constitué de contributions principales, et d'interactions traitées en perturbations, qui façonnent la structure énergétique des ions de terres rares.

⇒ La transition optique d'intérêt à 980 nm de l'ion Kramers Yb^{3+} s'effectue entre les niveaux $^2F_{7/2}(0)$ et $^2F_{5/2}(0)$, s'éclatant chacun en 4 niveaux dans le cas de l'isotope ^{171}Yb, possédant un spin nucléaire non nul de 1/2.

⇒ La largeur homogène traduit les perturbations dynamiques subies par un ion dans la matrice, et est soumise aux interactions avec les phonons, les ions constitutifs de la matrice, et les autres ions de terres rares. La largeur inhomogène est l'enveloppe correspondant à la distribution en fréquence des largeurs homogènes de l'ensemble des ions actifs dans la matrice, ceux-ci n'interagissant pas tous de la même manière avec leur environnement.

⇒ Plusieurs protocoles de mémoires permettent de stocker des photons dans des cristaux dopés aux ions de terres rares, leur but étant de conserver l'information quantique le plus longtemps possible, de manière fidèle, avec une grande efficacité, et de pouvoir effectuer du multiplexage.

⇒ L'analyse de signaux radiofréquences sur porteuse optique est possible grâce à deux architectures, qui permettent pour l'une d'atteindre une très haute résolution (photographique), et pour l'autre des caractéristiques dynamiques très intéressantes pour les signaux impulsionnels (arc-en-ciel).

⇒ Couplé à la matrice YSO offrant un très faible bruit magnétique, l'isotope ^{171}Yb permet de profiter d'une structure hyperfine simple, et d'un point ZEFOZ à champ magnétique nul. Des études précédentes démontrent cependant une limite imposée par les relaxations croisées entre ytterbiums voisins.

Chapitre II

Croissance et développements expérimentaux

II.1 Fabrication de monocristaux

II.1.1 Croissance à partir de l'état fondu

La croissance de monocristaux peut se faire à partir d'une phase liquide, ou bien d'une phase vapeur saturée. Nous allons nous intéresser plus particulièrement au cas des croissances à partir de l'état fondu, dans lesquelles l'équilibre se fait de manière congruente, c'est à dire que la phase liquide de départ aura une composition identique au cristal. Le profil obtenu par analyse thermique différentielle lors de la fusion d'un tel composé présentera typiquement un seul pic. Deux grandes méthodes sont à retenir pour la fabrication d'un composé à fusion congruente : la croissance à partir de l'état fondu, qui est utilisée au cours de la thèse, ainsi que la croissance à partir d'un solvant, pouvant être une solution aqueuse ou des sels fondus, qui ne sera pas développée ici. Cette méthode est plutôt réservée aux cristaux à fusion non congruente, ou présentant des transitions de phase pendant le refroidissement. Dans le cadre d'une utilisation d'échantillons d'YSO en spectroscopie laser, la qualité cristalline est un facteur primordial. Par exemple, des fissures, des bulles ou plus simplement de trop fortes contraintes entrainant des variations d'indice au sein de l'échantillon, ne permettront pas au faisceau laser de se propager correctement. De plus, comme expliqué précédemment, les grandeurs caractéristiques du système, notamment la largeur inhomogène, sont directement liées à l'environnement des ions terres rares. Il est donc important de choisir la méthode de croissance qui fournira des cristaux de la meilleure qualité possible.

La croissance à partir de l'état fondu est la technique de choix pour les applications industrielles, car elle permet d'obtenir des cristaux de grandes tailles. L'exemple le plus connu reste la fabrication de substrats de silicium par la méthode Czochralski, qui sera présentée ensuite. C'est bien l'optimisation de cette méthode qui a permis l'essor des technologies à base de semi-conducteurs [68, 192], comme par exemple les transistors. Des boules d'un diamètre allant jusqu'à la trentaine de centimètres, et d'une longueur de plusieurs mètres peuvent être produites aujourd'hui. Il faut toutefois réunir certaines conditions pour qu'un matériau puisse être élaboré par ce type de croissance. Outre la fusion congruente, le matériau ne doit pas présenter de transformation allotropique lors du refroidissement. Enfin, la pression de vapeur saturante des composés en présence doit concorder avec la température de solidification, la vaporisation est alors évitée, ce qui aurait pour conséquence de changer la composition du milieu. La croissance à partir de l'état fondu se fait par le contrôle et le déplacement de l'interface solide/liquide grâce à un gradient thermique. Cette interface est créée à l'aide d'un germe monocristallin froid en contact avec le bain fondu, idéalement de la même composition

pour un meilleur accord des paramètres de maille et des coefficients de dilatation, mais aussi pour éviter la pollution du milieu. La nucléation prend alors place à partir du germe. Cinq grandes techniques de croissance de monocristaux existent : Bridgman-Stockbarger, Kyropoulos, Verneuil, zone flottante, et Czochralski [193, 194], et leurs principaux avantages et inconvénients seront résumés dans la Table II.1.

La méthode Bridgman-Stockbarger consiste à placer la charge dans un creuset dont la forme imposera celle du cristal. À la pointe de celui-ci peut-être placé un germe qui amorcera la croissance. L'ensemble est chauffé pour fondre la charge, puis translaté dans un gradient thermique horizontal ou vertical à une vitesse pouvant varier entre 0.1 et 30 $mm.h^{-1}$. Cette technique concerne plutôt des matériaux non oxydes, comme le semi-conducteur ternaire GaInAs, ou plus rarement des oxydes comme Al_2O_3. Cette technique qui permet de croître un cristal en une à deux semaines est un bon candidat industriel, de part la possibilité d'élaborer des cristaux de grande taille, ainsi que sa méthode de solidification relativement simple à mettre en place. Il est également possible de travailler en milieu scellé, ce qui est particulièrement important dans le cas des fluorures ou des chlorures. Cependant, la croissance se fait directement au contact du creuset, présentant un coefficient de dilatation différent du cristal, ce qui peut engendrer des contraintes sur celui-ci au moment du refroidissement. Cette technique n'est donc pas souvent retenue pour des applications qui nécessitent une grande qualité cristalline, notamment en optique. Une autre technique de croissance à partir de l'état fondu est la méthode de Kyropoulos. Ce procédé utilise également un creuset contenant le bain fondu, mais ici un germe est amené à l'interface, puis il subit une rotation en restant à une position verticale constante. Le bain est alors refroidi à des vitesses de l'ordre du degré par heure. L'absence de translation verticale n'impose pas de limite quant à la taille de la boule, qui peut atteindre plusieurs dizaines de kilos. Le cristal a alors le plus souvent la forme du creuset, mais sa taille n'est pas contrôlée. Cela en fait une technique de croissance facile à mettre en œuvre et ne nécessitant pas de surveillance accrue, mais des contraintes dues à la forme irrégulière du cristal peuvent apparaître. Des dislocations, des facettes ou même des concentrations inhomogènes en dopants sont souvent rencontrées, ce qui ne permet pas non plus d'appliquer cette méthode aux applications laser, et la réserve plutôt à des fonctions "support", comme la croissance de substrats de saphir pour les LED bleues par exemple.

Les trois techniques suivantes sont les plus couramment utilisées, et permettent d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour une utilisation en optique. La première est la méthode Verneuil. Elle est la plus ancienne des cinq, développée en 1902 [195], et diffère fondamentalement des deux précédentes par sa manière de chauffer la charge. La croissance consiste à placer cette dernière sous forme de poudre dans un contenant couplé à un percuteur. La poudre est libérée régulièrement, en passant dans la flamme d'un chalumeau. Le liquide ainsi produit est recueilli sur un germe placé en dessous, lequel est refroidi et translaté vers le bas, comme représenté en Figure II.1. La vitesse de croissance est de l'ordre du cm par heure. Cette technique présente l'avantage d'être facile à mettre en place, et de produire des cristaux pouvant atteindre les 40 mm de diamètre. Elle est particulièrement utilisée pour la production de corindons en joaillerie. L'absence de creuset est un avantage certain, car elle permet de s'affranchir de pollutions éventuelles, ainsi que des contraintes dues à la dilatation des matériaux, dont souffrait la méthode Bridgman-Stockbarger. La croissance n'est pas non plus limitée au niveau de l'atmosphère, celle-ci peut par exemple se dérouler sous oxygène dans le cas de la croissance d'oxydes, sans risquer d'endommager un creuset par oxydation, comme nous le verrons par la suite. Le gaz doit cependant être compatible avec la présence d'une flamme. La qualité cristalline a permis quelques études de spectroscopie sur les terres rares [196, 197]. Celles-ci sont anecdotiques mais ont donné des résultats intéressants. Il est néanmoins à retenir que la méthode Verneuil peut parfois engendrer une certaine inhomogénéité chimique des cristaux. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les gradients thermiques très importants

entre la goutte et la fraction cristallisée. Elle ne peut donc être appliquée qu'à des cristaux dont les propriétés thermomécaniques sont très bonnes.

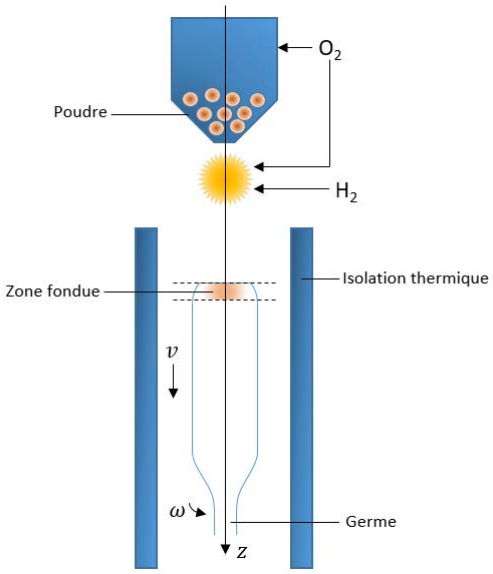


FIGURE II.1 – Montage expérimental utilisé pour la croissance à partir de l'état fondu par la méthode de Verneuil.

La quatrième grande technique de croissance à partir de l'état fondu est la méthode de la zone flottante. La croissance cristalline se fait ici aussi sans creuset, et le chauffage est réalisé grâce à des faisceaux lumineux concentrés sur quelques mm à l'extrémité d'un barreau fritté de la charge. Cela peut être réalisé par l'intermédiaire d'un laser, à CO_2 par exemple, ou à l'aide de lampes halogènes ou à arc dans le cas d'un four à image. Le germe est amené au contact de la goutte alors formée pour démarrer la nucléation, voir Figure II.2(a). L'ensemble est ensuite translaté verticalement pour former le corps du cristal, tandis que les deux parties subissent une rotation en sens inverse par soucis d'homogénéité, voir Figure II.2(b-e). Enfin, le chauffage est augmenté jusqu'au décrochage du cristal. Cette méthode est intéressante pour le développement de nouveaux matériaux, car elle permet d'élaborer des cristaux de petites tailles (ordre du cm), et ne nécessite donc pas beaucoup de matières premières, qui de plus ne seront pas polluées par la présence d'un creuset. Cette absence permet encore une fois une plus grande liberté sur l'atmosphère de croissance, et il est également possible de travailler sous pression. La croissance se fait sur quelques heures avec un laser à CO_2, les tirages étant limités dans le temps par la difficulté à maintenir le laser stable. Dans le cas du four à image, les croissances peuvent se faire sur plusieurs jours, voire semaines. Cependant, des facteurs inhérents à la technique de la zone flottante peuvent particulièrement poser problème dans le cas de la croissance d'YSO faiblement dopé. En chauffant plus en fin de tirage, situation aussi rencontré pour la méthode Czochralski comme il sera expliqué ensuite, la tension de surface va diminuer au niveau de la goutte, et la force capillaire la maintenant va être réduite. Il est alors plus difficile de contrôler la zone fondue, et la goutte pourra tomber sur le cristal pendant le refroidissement et le faire éclater. Un autre phénomène peut aussi grandement réduire la qualité cristalline de la boule. Dans le cas des matériaux très transparents tels que l'YSO, le cristal absorbe peu le rayonnement, à la différence du liquide, et a donc tendance à fortement le dissiper. Le flux de gaz dans l'enceinte va empirer la situation en instaurant un gradient radial au sein du cristal, avec une solidification accrue sur les bords de celui-ci. Une fraction liquide peut alors se retrouver emprisonnée dans le corps du cristal, donnant lieu à de fortes contraintes lors du refroidissement. En effet, le liquide étant moins dense que le solide, un vide se créé, et dans certains cas, le cristal éclate. Les matériaux transparents comme YSO ont donc tendance à présenter des fissures, rendant

difficile leur utilisation pour des technologies nécessitant l'utilisation de lasers.

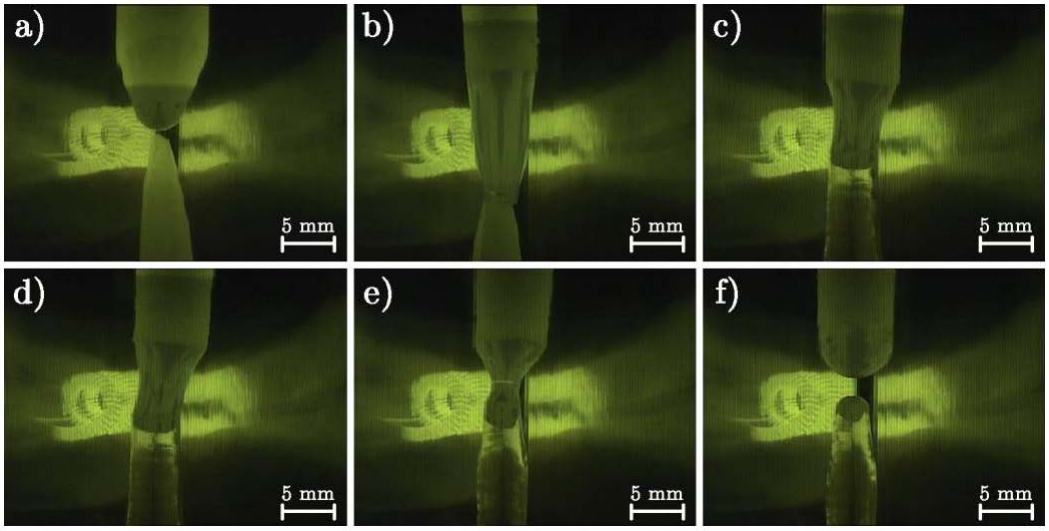


FIGURE II.2 – Montage expérimental utilisé pour la croissance à partir de l'état fondu par la méthode de la zone flottante [198]. Le germe est amenée au contact de la goutte (a), puis l'ensemble est translaté pour former le cristal (b-e). La croissance se termine par le décrochage de la goutte (f).

Enfin, la cinquième méthode de croissance à partir de l'état fondu évoquée ici est la méthode Czochralski. Le principe ressemble à celui de la méthode Kyropoulos : un germe est mis en contact d'un bain fondu contenu dans un creuset, puis subit une rotation au cours de la croissance. Ici, le germe ne reste pas à l'interface, mais est translaté vers les z positifs à vitesse quasi-constante (Pulling crystal growth en anglais). Ici, la forme de la boule n'est plus donnée par le creuset. En effet, la masse mesurée par une balance raccordée au germe est associée à la puissance délivrée par le générateur aux spires de la bobine via une boucle de rétro-action. Cela permet de chauffer plus ou moins le bain : un diamètre plus grand est par exemple obtenu avec un bain plus froid. Le choix des paramètres de régulation est crucial, en raison des temps de réponse longs du système, et de la nature hors équilibre de la croissance qui peut diverger rapidement. Le déroulement détaillée d'un tirage sera exposé plus tard, ainsi qu'un schéma explicatif. La méthode Czochralski permet de s'affranchir de la différence d'expansion thermique entre le creuset et le matériau pendant le refroidissement. Des cristaux de grandes tailles peuvent être obtenus, avec une bonne qualité optique. Les inconvénients majeurs sont liés aux pollutions possibles lors de la croissance. Les impuretés restent souvent au niveau des joints de grain du creuset, ce qui nécessite d'utiliser un creuset par composition dans un contexte industriel (un creuset en Ir coute aux alentours de 70 000 €). Des poudres de très grande pureté, au minimum 4N, sont également le plus souvent adoptées pour réduire la possibilité d'impuretés dans le milieu. De plus, la composition du creuset peut limiter le choix des conditions de croissance. Dans le cas de YSO, avec une température de fusion au delà de 2000°C, l'Ir est le seul candidat possible, mais celui-ci s'oxyde à l'air à haute température. D'autres matériaux existent, tels que le rhodium ou le tungstène, mais le contrôle de l'atmosphère est trop drastique. Pour l'Ir, le gaz utilisé est donc le diazote par défaut, neutre par rapport à la croissance, sous peine d'avoir des paillettes d'oxyde d'iridium IrO_2 à la surface du bain, qui déstabilisent l'interface solide/liquide. Un recuit après la croissance est souvent effectué, et ce dans la plupart des méthodes de croissance décrites ici, pour palier aux éventuelles lacunes d'oxygène dues à l'absence d'atmosphère riche en O_2. Un dernier inconvénient concerne le poids des cristaux, qui repose sur une petite section de la boule, ce qui peut engendrer des contraintes lorsque les dimensions désirées sont importantes. Moyennant un bon contrôle des conditions de croissance, la méthode Czochralski

est donc la technique retenue pour élaborer des échantillons de YSO faiblement dopés en ions terres rares de grande qualité optique.

Méthode	Avantages	Inconvénients	Exemple
Bridgman-Stockbarger	Grandes dimensions des cristaux, solidification parfaitement contrôlée, simplicité d'opération	Dilatation lors du refroidissement à l'origine de pressions sur le cristal	GaInAs
Kyropoulos	Peu onéreux, pas de surveillance accrue nécessaire	Dislocations et facettes fréquentes, inhomogénéité de composition	Halogénures alcalins
Verneuil	Peu onéreux, pas de pollution par le creuset	Gradients thermiques très importants, inhomogénéité chimique des cristaux	Saphir
Zone flottante	Pas de pollution par le creuset, idéal pour la purification des matériaux	Incompatible avec les matériaux transparents, grandes dimensions non accessibles	Cuprates, nickélates
Czochralski	Surface de croissance libre, grandes dimensions, qualité optique, homogénéité des cristaux	Pollution par le creuset, atmosphères de croissance limitées	YAG, Silicium

TABLE II.1 – Avantages et inconvénients des cinq grandes techniques de croissance à partir de l'état fondu, et exemple de cristal réalisé.

II.1.2 Développement de la méthode Czochralski

Comme bien des découvertes, la croissance par la méthode Czochralski le fut par erreur en 1916. Jan Czochralski pensait tremper sa plume dans son encrier, mais visa à la place un bain chaud d'étain, et le contact entre celui-ci et la plume froide produisit un fil d'étain. À partir de cet incident fut créée une nouvelle technique de croissance, au départ appliquée aux métaux [199]. L'essor de cette technique va ensuite aller de pair avec la demande toujours plus forte en semi-conducteurs monocristallins. Le premier dispositif Czochralski dédié à l'élaboration de silicium et de germanium voit le jour dans les célèbres laboratoires Bell aux États-Unis en 1950 [200, 201]. Le premier oxyde $CaWO_4$ est réalisé dix ans plus tard [202], et suivent rapidement d'autres oxydes dont du $LiNbO_3$ [203], du YAG [204], ou encore du saphir Al_2O_3 [205]. Enfin, les premiers orthosilicates de lanthanide ont été tiré par l'équipe de C.D. Brandle en 1986 [206], encore une fois aux laboratoires Bell. L'effort commun de toutes ces équipes de recherche sur les matériaux a permis depuis les années 1950 d'optimiser grandement la croissance Czochralski, et d'en faire aujourd'hui une technique reconnue pour le domaine des lasers et de la scintillation. Pour obtenir une qualité cristalline suffisante, plusieurs paramètres expérimentaux ont été explorés, dont la composition du cristal, le germe, l'orientation de la boule, l'interface de croissance, la dynamique des

flux à l'intérieur du creuset, l'apport en oxygène lors de la croissance, et le contrôle du diamètre.

Avant d'optimiser le dispositif de croissance même, il est important d'étudier la composition du cristal à élaborer. Au tout début du développement de la méthode Czochralski, les différentes équipes de recherche se sont aperçues que de grandes variations de propriétés pouvaient se trouver entre échantillons du même matériau. Cela a donné lieu à des études précises de la stœchiométrie des cristaux, notamment $LiNbO_3$ [207, 208], et il a été montré que la plupart des oxydes obtenus par la méthode Czochralski ne se tirent pas à partir d'une composition stœchiométrique. En effet, une composition dite "congruente", a pu être déterminée dans certains systèmes. Par exemple, une boule de GSGG ($Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$) contient moins de contraintes lorsque la stœchiométrie de départ est $Gd_{2.957}Sc_{1.905}Ga_{3.138}O_{12}$, la composition se déplaçant légèrement vers la région riche en lanthanide [209]. En effet, des ions Gd ont pu migrer vers des sites octaédriques, permettant de relaxer certaines contraintes dans la maille. Dans certains cas, cette déviation par rapport à la stœchiométrie peut même grandement améliorer la qualité cristalline de la boule [210]. Dans le cas d'YSO, un des précurseurs est à particulièrement surveiller. Le diagramme de phase du système Y_2O_3-SiO_2 illustré en Figure II.3, nous indique que l'oxyde d'yttrium fond à environ 2400°C, alors que la silice a une température de fusion de 1700°C. Y_2SiO_5 se forme quant à lui aux alentours de 2000°C. Il est essentiel d'effectuer une réaction à l'état solide avant de chauffer la charge, sans quoi la silice va s'évaporer. La différence de composition locale sera de plus en plus accentuée au fur et à mesure de la croissance, la composition se déplaçant vers une région pauvre en silice. Dans un scénario extrême, il est possible qu'une fraction faible d'une autre phase se forme, créant du désordre dans la maille. De plus, la différence de densité des composés peut entrainer une possible démixtion des réactifs. Des lacunes pourraient également se former du fait de la non-stœchiométrie. Dans tous les cas, des conditions de croissance non optimisées vont se traduire par un désordre local, et donc un élargissement des raies. Pour prévenir la potentielle évaporation de silice, un excès peut être introduit lors de la préparation de la charge. Un étude précédente a suggéré qu'un excès de 0.5% de silice réduisait les largeurs inhomogènes de l'europium dans YSO de 0.2 GHz [198]. Dans notre cas, l'excès habituel en silice est à hauteur de 1% massique. Un autre paramètre important à prendre en compte est le rayon ionique des ions en présence. Le rapport des rayons entre le dopant et l'ion de la matrice doit être idéalement proche de l'unité, afin d'avoir un coefficient de partage des ions dopants entre le solide et le liquide proche de 1. Les équations (II.1) et (II.2) définissent et relient ce coefficient de distribution k, avec C_S et C_L les concentrations du dopants dans le solide et le liquide, C_0 la concentration initiale de soluté dans le bain liquide, et F_S la fraction solidifiée du milieu :

$$k = \frac{C_S}{C_L} \tag{II.1}$$

$$\frac{C_S}{C_0} = k * (1 - F_S)^{k-1} \tag{II.2}$$

Par exemple, lorsque k<1, ce qui est le cas pour l'europium dans YSO par exemple, le dopant va s'accumuler dans le liquide. Le cristal aura donc un dopage effectif moins important au début de la boule, mais une concentration plus élevée vers le pied. Ce coefficient, aussi dit de ségrégation effectif, dépend de la différence de taille et de charge entre le dopant et l'ion constitutif de la matrice cristalline. Dans le cas où ce coefficient de ségrégation effectif est trop éloigné de 1, le dopage peut ne pas se faire de manière homogène [211], voire pourra engendrer des contraintes trop grandes au sein du cristal et faire apparaître des fissures [212]. Dans notre cas, les rayons ioniques de l'yttrium et de l'ytterbium sont très proches (0.892 Å et 0.858 Å [213]), ce qui signifie que le coefficient de ségrégation effectif est très proche de 1. L'ytterbium substituera donc de manière homogène l'yttrium dans la boule.

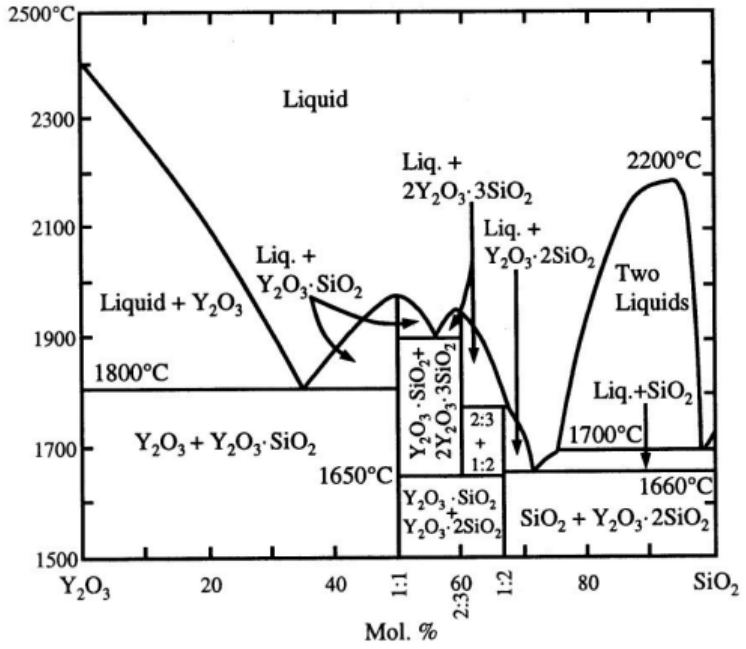


FIGURE II.3 – Diagramme de phase du binaire Y_2O_3-SiO_2 [214]. Le composé Y_2SiO_5 correspond à un rapport 1:1 entre Y_2O_3 et SiO_2

Une fois le bain fondu, un germe est mis au contact du bain pour former une interface liquide-solide. C'est sur ce point froid que se passera successivement la germination puis la cristallisation. De la nature du germe découle un grand nombre de propriétés de la boule. Le germe est généralement monocristallin et orienté, et du même matériau que celui à tirer, de manière à s'affranchir des problèmes de coefficients de dilatation thermique si un germe en iridium est utilisé. Les germes sont orientés au préalable selon l'application visée. Dans notre cas, les coefficients d'absorption sont anisotropes et le matériau est bi-axial. La croissance se fait alors en général dans la direction selon laquelle la lumière sera propagée, le plus souvent $\vec{b}$. Une autre raison est que le tirage Czochralski est très sensible à l'axe de croissance pour certains matériaux, la qualité cristalline pouvant grandement varier d'une orientation à une autre, et induire notamment des facettes. Ce phénomène n'est pas souhaitable, car celles-ci peuvent parfois être localisées au cœur du cristal. Certains cristaux, comme le Gd_2SiO_5, ne pouvaient pas être élaborés : la concentration de facettes suivant le plan (100) étaient telle que le cristal se clivait très facilement [206, 215]. La solution est venue de l'élaboration du YAG [216] puis du GGG [217] : en jouant sur la vitesse de rotation du cristal, l'interface de croissance change de forme, comme illustré en Figure II.4. À cause du chauffage du bain par le creuset, des courants de convection apparaissent : le liquide plus chaud remonte le long des parois puis arrive au centre du bain où il se refroidit, puis plonge vers le fond du creuset. Si la vitesse est lente, l'interface de croissance sera convexe sous la surface du bain, et épousera les mouvements de convection du liquide descendant vers le fond du creuset. Cela a pour effet de faire initier la croissance à la pointe du cône, lequel présentera des facettes qui resteront emprisonnées au cœur du cristal. Ce phénomène est par exemple visible dans le YAG, qui présente des contraintes importantes dans cette zone [218]. À mesure que la vitesse augmente, une convection dite forcée apparait, et permet de compenser la convection naturelle pour aboutir à une interface plane. Enfin, pour des vitesses trop élevées, l'interface se situe au-dessus de la surface du bain, creusant la fraction déjà cristallisée. L'interface plane permet ainsi de repousser les facettes à l'extérieur du cristal, et de les minimiser [219]. Il est possible de déterminer une vitesse pour laquelle l'interface sera plane selon le diamètre du cristal [220]. Au laboratoire, nous utilisons des vitesses de rotation de 25 rotations par minutes pour nos

tirages d'YSO, et aucune facette n'apparaît dans la boule. Dans le cas d'YSO, de nombreuses directions de croissance peuvent être utilisées sans endommager la qualité cristalline [221]. D'autres simulations hydrodynamiques ont également démontré que la géométrie du creuset peut influer sur les courants de convection, et celui-ci respecte généralement un ratio de 1:1 entre sa hauteur et son diamètre, ce qui offre le meilleur compromis entre stabilité et difficulté de croissance [222, 223], ce qui est le cas pour nos creusets en Ir.

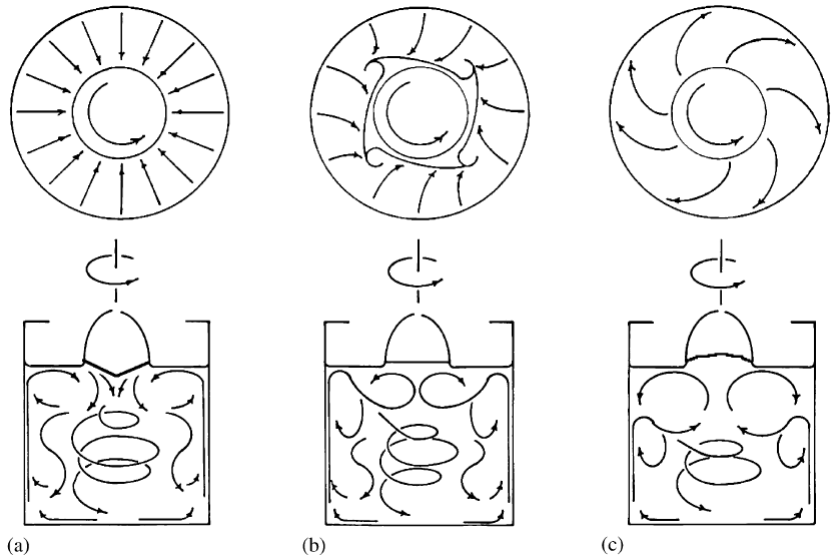


FIGURE II.4 – Simulation de flux dans une solution d'eau et de glycérine pour illustrer les mouvements en surface et en volume lors d'une croissance Czochrazlski à rotation lente (a), modérée (b), et rapide (c) [224].

Dans le cas de la croissance des oxydes, la question de l'oxygène est particulièrement délicate. En effet, alors qu'il est coutume d'élaborer des oxydes sous atmosphère oxydante, la croissance Czochralski à haute température ne peut se faire que sous très faible pression partielle en oxygène, sous peine d'endommager le creuset en iridium par une trop forte oxydation. Cela peut être problématique pour la stœchiométrie en oxygène, car des lacunes peuvent se former au cours de la croissance si la compensation de charge est favorable. Cela a vite été mis en évidence par la couleur jaune de certaines boules après tirage [225], ce qui traduit la présence de centres colorés, comme dans le YAP ($YAlO_3$) ou le CALGO ($CaGdAlO_4$). Dans YSO et LSO, les défauts ponctuels ont pu être étudiés de manière théorique [188, 226, 227], principalement dans des études concernant la scintillation. Il a été prouvé que ce sont les défauts de Frenkel en oxygène qui sont les plus favorables thermodynamiquement, dont la réaction est $O_O \rightarrow O_i'' + V_O^{\cdot\cdot}$. Il est à noter qu'en théorie, des lacunes de Si et de Y peuvent aussi se former, mais le coût énergétique de la compensation de charge est plus important [226]. Avec des pollutions métalliques venant notamment du creuset, il ne paraît pas impossible de pouvoir former ces lacunes, qui seraient néanmoins présents en très faibles quantités. Pour contrer ce phénomène et diffuser des atomes d'oxygène dans la matrice, il est d'usage de faire un recuit des boules après croissance, sous air, voire sous oxygène [228], ce qui a pour effet de changer la distribution des défauts. Au laboratoire, ce recuit se fait sous air, à 1500°C pendant 24h. Les cristaux d'Yb:YSO ne sont jamais jaunes en fin de croissance, ce qui a pu être le cas pour un échantillon co-dopé au calcium, mais un recuit est tout de même effectué pour promouvoir la diffusion atomique. Dans le cas d'une atmosphère même faible en oxygène, la pression partielle en O_2 peut avoir des effets néfastes sur la croissance. Des paillettes d'iridium peuvent se déposer à la surface, comme mentionné précédemment, et la concentration des oxydes dans le bain peut changer sous l'effet

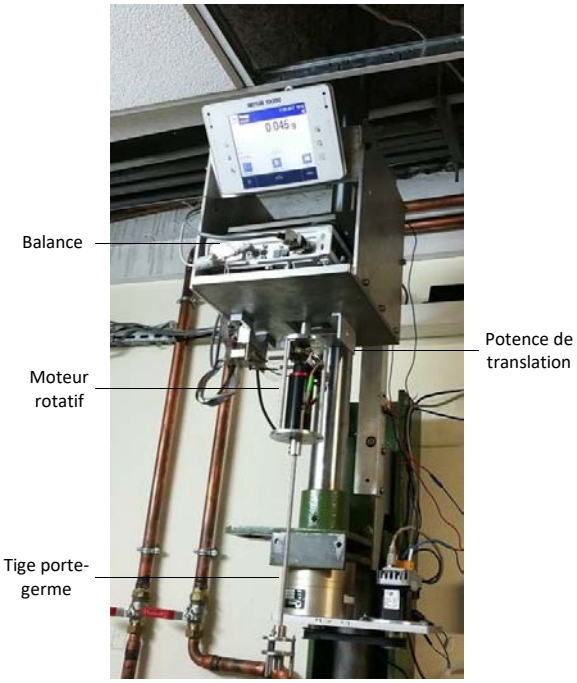


FIGURE II.5 – Balance de précision raccordée à la tige porte-germe.

Enfin, le contrôle du diamètre pendant la croissance est un paramètre primordial. Une section régulière est signe d'une interface liquide/solide stable, et des irrégularités dans le diamètre peuvent en plus engendrer des contraintes dans le cristal. Ce contrôle s'est historiquement fait grâce à un thermocouple et un contrôle visuel de l'interface de croissance, nécessitant une attention constante de l'opérateur, et produisant des résultats peu uniformes. Puis un pyromètre a pu être utilisé de sorte à automatiser le contrôle de la température, supposant d'avoir une vue claire de l'interface pendant toute la croissance. Ensuite, la pesée du creuset et de la charge a été étudiée mais s'est vite heurtée à des problèmes de précision lors de la croissance de gros cristaux. Enfin, le contrôle du diamètre par pesée du cristal s'est imposé. Le germe est directement fixé à une tige reliée à une balance de précision (mg), et un contrôle PID permet d'établir une régulation du poids du cristal en jouant sur la réponse du générateur. Le montage expérimental est photographié en Figure II.5. Pour contrôler le diamètre, il est nécessaire de jouer sur la puissance délivrée à la spire, et ainsi changer la température du bain. Par exemple, pour augmenter le diamètre, il faut refroidir le bain, pour qu'une plus grande fraction vienne cristalliser sur le germe.

II.2 Élaboration de monocristaux par la méthode Czochralski

II.2.1 Description des montages présents au laboratoire

Au cours de la thèse, deux fours Czochralski ont pu être utilisés au sein de l'IRCP, dont la représentation schématique ainsi que les photos sont présentées en Figure II.6.

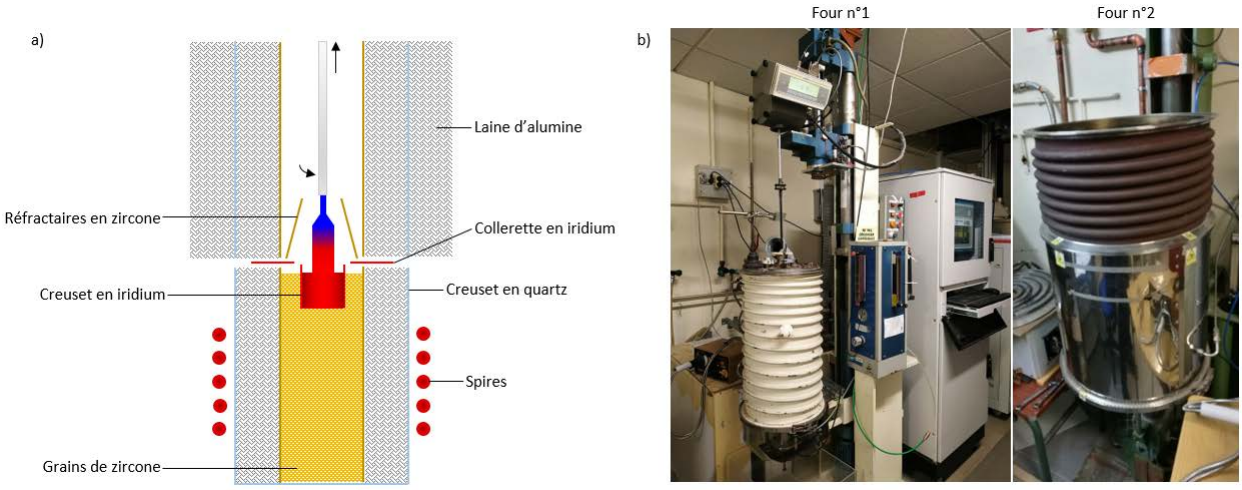


FIGURE II.6 – Schéma du montage utilisé lors d'une croissance Czochralski (a), et appareils disponibles au sein de l'IRCP (b)

La construction du montage se fait à partir du creuset contenant la charge, et sa description sera faite sur l'exemple de la croissance d'YSO. Le chauffage du bain se fait par induction, à l'aide d'une bobine couplée au creuset en iridium, et des éléments réfractaires doivent être ajoutés autour de ce dernier pour contrôler les gradients thermiques. Le creuset est placé au centre d'un cylindre en zircone ZrO_2, rempli de grain de ce même matériau. Le tout est entouré de laine d'alumine Al_2O_3 puis placé dans un creuset en quartz. Au dessus du creuset en iridium est placée une collerette du même métal pour réguler les gradients thermiques. Un cône en zircone est placé au dessus des éléments précédents, et est entouré du même ensemble cylindre-laine-quartz. Cette partie supérieure est entourée d'une seconde couche de laine pour une isolation supplémentaire. Dans le cas de la croissance de $LiNbO_3$, la température de fusion est inférieure à YSO (1260 °C, par rapport à 2000°C), et le platine rhodié Pt/Rh peut être utilisé à la place de l'iridium (fusion à 1770 °C). Une collerette en platine n'étant pas disponible, des anneaux en zircone avait été usinés pour la remplacer.
Le montage réfractaire, responsable d'isoler efficacement le bain, agit sur les gradients radiaux. Une mauvaise isolation sera responsable d'une fuite de la chaleur vers l'extérieur du montage et la puissance nécessaire pour maintenir le bain fondu sera augmentée. La température des parois du creuset sera alors plus élevée, ce qui peut conduire à des points chauds, et entrainer la fusion locale du creuset. Cette dégradation, parfois couplée à une oxydation forte du creuset, se traduit par la présence de paillettes d'iridium en surface du bain, qui viendront se déposer à la surface de la boule, voir Figure II.7(a). Cette dégradation du montage thermique se retrouve également à l'extérieur du creuset. En effet, à la fin de la croissance, sa surface externe est recouverte de grains de zircone, accrochés par la fonte locale du creuset, observables en Figure II.7(b).
La collerette en iridium réfléchit une partie du rayonnement thermique vers le bain, permet d'améliorer l'isolation, et enfin de réduire les gradients radiaux et longitudinaux. Ceux-ci doivent être faibles, mais non nuls pour assurer la solidification. La géométrie du montage est donc très importante, et doit également être réfléchie dans le positionnement vertical du creuset par rapport aux spires. Les gradients longitudinaux sont effectivement régis par cette position. Lorsqu'il est trop enfoncé, le couplage avec le champ est moins bon, et les

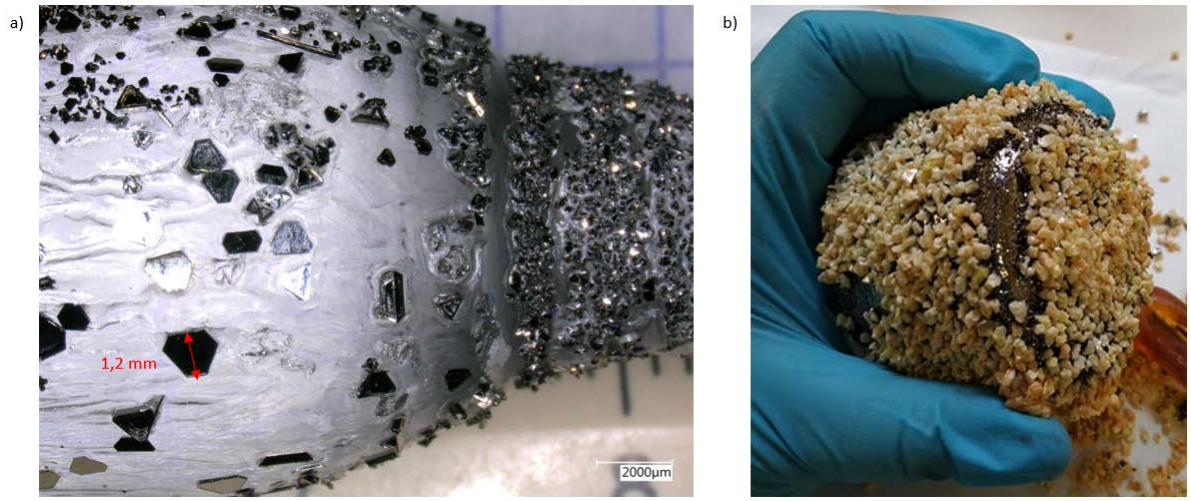


FIGURE II.7 – Paillettes d'iridium en surface du pied d'une boule d'YSO élaborée sous forte pression partielle en O_2, étudiées au microscope optique (a). Fonte locale du creuset entrainant l'accroche des grains de zircone réfractaires environnants (b).

mouvements de convection disparaissent. La croissance s'en trouve alors plus difficile, et des facettes ont tendance à se former. Si le creuset est trop haut, les gradients sont trop faibles et ne parviennent pas à compenser la chaleur latente de cristallisation, cette dissipation étant à la base même de la croissance Czochralski. Le bain ne pourra alors pas se solidifier sur le germe.

Dans la très grande majorité des croissances, l'atmosphère dans la cuve est du N_2 inerte. Ce gaz permet de préserver les éléments en iridium du montage : le creuset, la collerette, et dans une plus faible mesure, le porte germe. Dans le but d'améliorer la stœchiométrie en oxygène du cristal, une croissance a été effectuée sous faible pression partielle en O_2. Des débitmètres à bille en série ont été utilisés pour contrôler cette pression, voir Figure II.8(a). L'allure du montage réfractaire après une telle croissance peut être vue en Figure II.8(b-c). Des paillettes d'Ir sont visibles à la surface du bain, et la collerette a perdu de la matière, comme en attestent les traces circulaires grises sur les cylindres de zircone.

Les deux fours présentés précédemment diffèrent par leurs dimensions. Le four n°1 (historique-

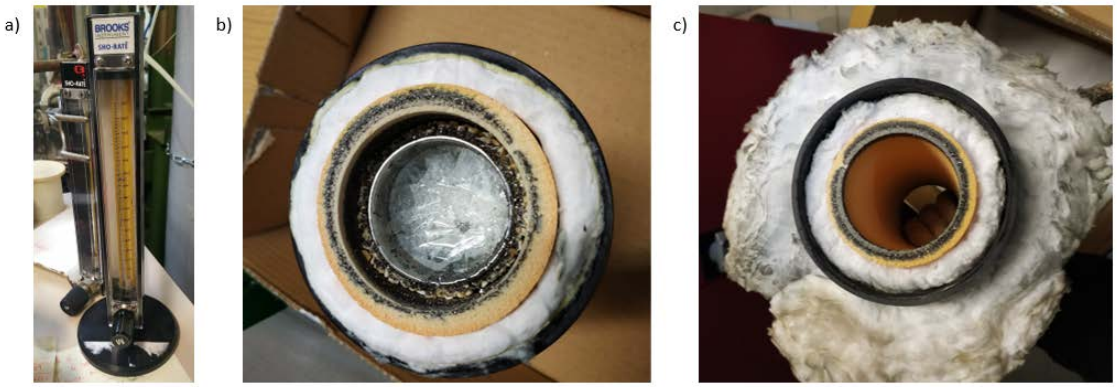


FIGURE II.8 – Partie inférieure (à gauche) et supérieure (à droite) du montage réfractaire à la fin d'une croissance. Les paillettes d'iridium sont clairement visibles sur les cylindres en zircone avec lesquelles elles sont en contact.

ment utilisé), le plus grand, permet d'élaborer des boules dont le diamètre est environ de 20

mm, avec un creuset de 50 mm de diamètre, contre 10 mm pour le four n°2, avec un creuset de 40 mm. Cela impacte évidemment la quantité de matière première à préparer : 400 g de charge frittée pour le grand four, et 200 g pour l'autre. Dans le cas de croissances faisant appel à des composés isotopiquement purs, comme dans notre cas ^{171}Yb, la préparation de plus petites charges est intéressante au niveau du prix de revient, mais peut devenir problématique au niveau de la pesée. Par exemple, pour la préparation d'une charge d'un échantillon dopé à 2 ppm en ^{171}Yb, seulement quelques dixièmes de mg de Yb_2O_3 ont été ajoutés.

II.2.2 Préparation des précurseurs

Pour effectuer un tirage Czochralski, il faut tout d'abord préparer la charge à fondre, composée des précurseurs des éléments constitutifs. De l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est mélangé dans un mortier à de la silice, puis de l'oxyde d'ytterbium enrichi à 95% en isotope 171, est ajouté. La pureté des précurseurs est au minimum de 4N, mais les impuretés données par les certificats d'analyse des fournisseurs peuvent varier en nature et en quantité entre les différents lots. Une discussion plus détaillée sur les impuretés présentes dans nos cristaux, et potentiellement introduites par les précurseurs et le matériel de laboratoire, sera menée dans le Chapitre 3. La poudre obtenue est pressée isostatiquement, pour obtenir un barreau, qui est ensuite fritté sur un support en alumine recouvert de platine à 1500°C pendant 30h. Cette étape a pour but de s'assurer d'avoir une bonne homogénéité dans le bain, et de freiner l'évaporation de la silice, ayant une température de fusion plus faible que l'oxyde d'yttrium (1700°C contre 2400°C). Le barreau fritté est alors réduit en morceaux pour remplir le creuset.
Selon le four utilisé, il faudra répéter des cycles de chauffage/refroidissement pour pouvoir remplir totalement le creuset, ou bien effectuer un remplissage à chaud. La première méthode permet de s'affranchir d'éventuelles pollutions venant du montage, et est moins risquée. Cependant, les éléments réfractaires subissent des dommages à chaque cycle thermique, car les différents matériaux n'ont pas tous les mêmes coefficients de dilatation thermique, ce qui va exercer des contraintes lorsque la température varie.
La préparation du germe doit également se faire en amont de la croissance. Celui-ci peut être obtenu de deux façons : une boule tirée antérieurement est carottée pour produire le germe, ou bien la partie initiale d'une boule tirée sur germe en Ir est récupérée. Dans les faits, le germe est souvent réutilisé d'une croissance à l'autre, en essayant de lui rajouter de la matière à chaque tirage, car il y a toujours une légère fonte au moment de l'accrochage. Au cours de la thèse, les germes étaient recyclés de cette manière, et provenaient tous d'YSO, dopé ou non en Yb. Les germes, tout comme les boules, sont orientés selon $\vec{b}$. Le montage sur le porte-germe en Ir est ensuite réalisé, comme le montre la Figure II.9, et l'ensemble est centré sur le creuset. Cette étape est particulièrement importante, car si le cristal vient à toucher les bords du creuset ou les réfractaires, cela pourrait être catastrophique pour la croissance.

FIGURE II.9 – Photographie d'un germe de YSO dopé à l'ytterbium (flèche noire) à la fin d'une croissance, monté sur un porte germe en Ir partiellement oxydé.

II.2.3 Déroulement d'une croissance

Une fois que la charge est fondue, la croissance du cristal peut commencer, avec une première étape délicate : l'accrochage du germe. Si la température est trop élevée, le germe va fondre au moment du contact et potentiellement libérer des impuretés dans le bain. Il est évident qu'une température trop faible ne permettra en aucun cas d'avoir un bain liquide, qui pourra venir s'accrocher par capillarité au contact du germe froid, et cristalliser pour former la boule désirée. Un bain trop froid peut également être très dangereux quand il est couplé à la rotation du germe. En effet, le mouvement de la tige à laquelle est fixé le germe peut être entravé, menaçant d'endommager le système de contrôle du diamètre. La rotation du germe permet d'entrainer le liquide à proximité dans son mouvement, et assure une bonne homogénéité chimique du cristal.

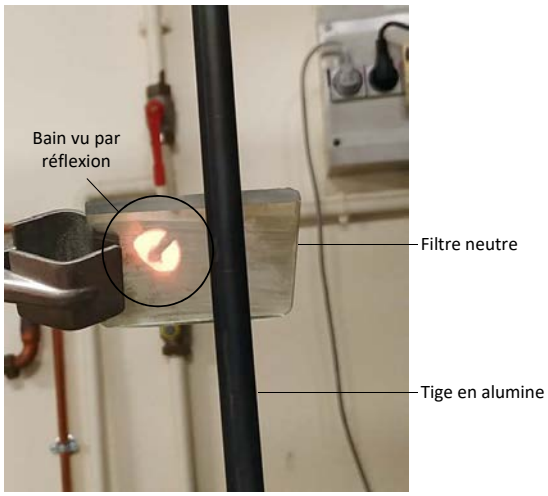


FIGURE II.10 – Réflexion du bain sur un filtre neutre. Le porte-germe se dessine au centre, au dessus du bain.

Après accrochage, le germe subit une translation verticale de l'ordre du mm par heure. Les boules obtenues par la croissance Czochralski peuvent se découper en théorie en 4 parties, comme illustré en Figure II.11. Un affinage à un diamètre semblable à celui du germe permet de favoriser la bonne orientation ainsi que d'éliminer les défauts présents dans le germe. La tête est un élargissement progressif de la section du cristal jusqu'à atteindre le diamètre désiré. Cette étape permet de se débarrasser des dislocations introduite lors de l'accrochage, son action est d'autant plus forte que les angles d'élargissement sont faibles. Le corps est la partie exploitable du cristal. Il doit comporter le moins de défauts possible, et est macroscopiquement homogène dans le cas de YSO. Dans d'autres cristaux, comme le YAG par exemple, un effet de cœur peut être à l'origine d'un champ de contrainte tout le long du cristal, au centre de la section circulaire [230]. Enfin, la queue ou pied de la boule consiste en une diminution du diamètre jusqu'à décrochage de la boule, cette région étant généralement de moins bonne qualité cristalline. Pour ce faire, la température du bain ainsi que la vitesse de translation sont augmentées. Dans le cas des orthosilicates, il n'est pas rare de devoir remonter rapidement le cristal pour le décrocher du bain, car ces systèmes sont très visqueux. La translation est ensuite arrêtée, et une diminution lente de la puissance, sur plusieurs jours, permet de revenir à température ambiante sans engendrer de chocs thermiques.

Ces différentes étapes de la croissance sont suivies grâce à la masse du cristal relevée par la

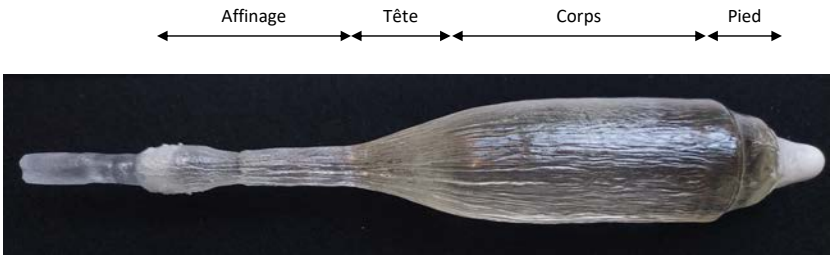


FIGURE II.11 – Profil d'une boule de Ho:YSO

balance. Un logiciel est en général couplé à cette mesure, dans notre cas un programme Labview codé au laboratoire. À partir de la courbe donnant la masse du cristal en fonction du temps, voir Figure II.12(a), une vitesse de croissance v en g.h^{-1} peut être estimée. Enfin, un diamètre D est obtenu, relié aux autres grandeurs par l'équation (II.3), avec d_{sol} la densité du solide, et V la vitesse de translation verticale en cm.h^{-1} :

$$v = \frac{\pi * D^2}{4} * V * d_{sol} \tag{II.3}$$

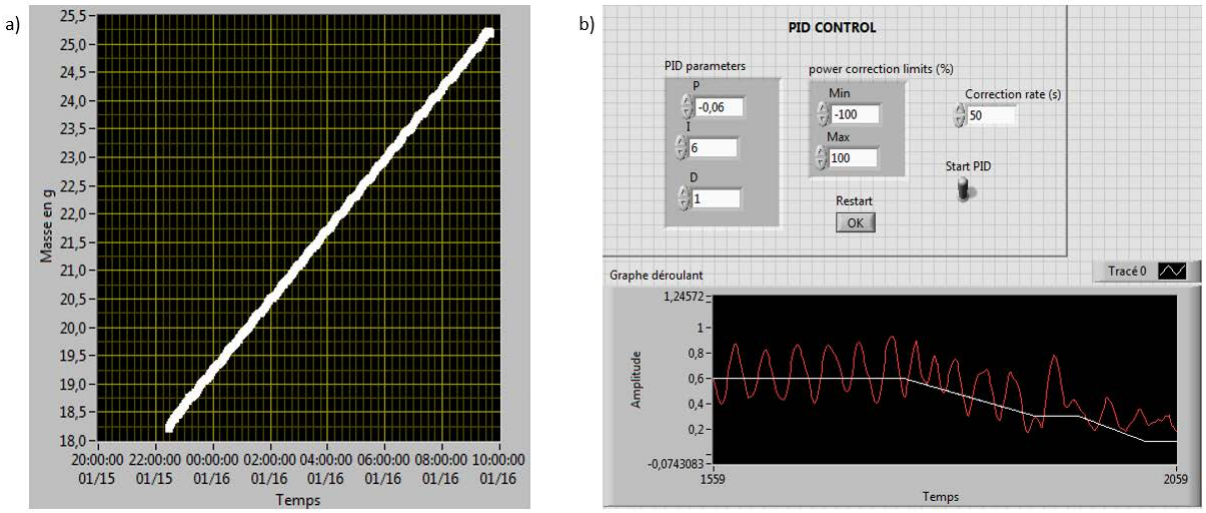


FIGURE II.12 – Masse du cristal mesurée par la balance en fonction du temps (a), permettant de mettre en place la régulation PID, ici pour la formation du pied de boule (b).

L'évolution des gradients thermiques au cours de la croissance rend nécessaire la mise en place d'une régulation PID sur la vitesse de croissance. Au début du tirage, les gradients permettent la cristallisation avec la même puissance qu'il a fallu pour fondre la charge. Au fur et à mesure de la croissance, les gradients entre le bain et le cristal augmentent, car l'extrémité de la boule s'éloigne de la source de chaleur. Cette dernière refroidit tout le système, rendant nécessaire l'augmentation de la puissance délivrée à la spire. La stabilité du bain s'en trouve amoindrie, à cause notamment de la tension de surface qui varie, ce qui peut engendrer des contraintes dans la boule. La régulation PID permet de contrôler la puissance à fournir afin de rester proche de la géométrie souhaitée, par exemple comme il est montré en Figure II.12(b), pour la fin de croissance. Le P définit le pourcentage de la puissance sur laquelle l'asservissement pourra opérer, le I régit l'aire sous la courbe par rapport à la valeur de consigne, idéalement la plus faible possible, et le D permet d'amortir "l'overshoot".

II.3 Mise en forme et description des échantillons

II.3.1 De la boule aux échantillons

Après un refroidissement lent, nécessaire pour éviter d'éventuelles fissures dues aux chocs thermiques, la boule est délicatement retirée de la cuve. Un recuit sous air est alors effectué, d'une part pour réduire les lacunes d'oxygène comme discuté précédemment, selon la réaction $V_O + 2e + \frac{1}{2}O_2(g) = O_O$, mais également pour éliminer les paillettes d'iridium à la surface du cristal, visibles en Figure II.13(a), ainsi que les contraintes éventuelles.
Le germe est ensuite récupéré, puis les cristaux sont orientés puis découpés. Pour ce faire, la méthode de diffraction de Laue est utilisée. Cette technique consiste à faire diffracter en réflexion un faisceau polychromatique de rayons X sur le cristal. Dans un premier temps, la boule qui est supposée être orientée selon $\vec{b}$, est collée sur une tête goniométrique ($\Phi_x = \pm 20°$, $\Phi_y = \pm 20°$, $\Phi_z = \pm 180°$). Les tâches de diffractions, correspondant à un plan cristallographique d'indices (hkl), sont alors recueillies sur un écran perpendiculaire au faisceau incident. L'acquisition dure 5 min, et le couple tension-courant appliqué au tube à rayons X est de 45 kV et 25 mA. Les tâches peuvent alors être indexées grâce au logiciel OrientExpress, développé par l'Institut Polytechnique de Grenoble (`https://neutronoptics.com/OrientExpress.html`). À partir de la symétrie du cristal et des paramètres de maille, il est possible de simuler les tâches de diffraction et de les comparer à l'expérience, voir Figure II.13(b), pour en déduire des angles de réorientation. La tête goniométrique est alors réglée en conséquence, et placée sur un support adapté à la découpe. Nous utilisons une scie à disque diamant, lubrifiée à l'eau, dont le plan de coupe est perpendiculaire à l'axe correspondant au faisceau de diffraction incident. Cela permet de réduire l'erreur systématique sur l'orientation des cristaux, qui est de l'ordre du degré. Une fois la tranche coupée (perpendiculaire à $\vec{b}$), celle-ci est placée entre polariseurs croisés pour repérer grossièrement les axes d'extinction D1 et D2 d'YSO, qui ont été définis dans le Chapitre 1. Le même travail d'orientation et de découpe peut alors être mené sur ces deux axes.

La dernière étape de préparation des échantillons est le polissage. La polisseuse que nous utilisons (Logitech PM-5, Figure II.13(c)) est constituée d'un plateau, dont la surface est alimentée de manière automatique en liquide abrasif. L'échantillon à polir est collé sur un support aligné par auto-collimation, pour assurer une bonne planéité des deux faces à polir. La pression exercée par le support sur l'échantillon est réglable, selon le nombre et surtout les dimensions (section et hauteur) des échantillons à polir, de 200 à 400 g pour des échantillons longs de faible section, et jusqu'à 900 g pour des polissages multiples d'échantillons courts ($\lesssim 1$ cm). L'ensemble est enfin placé sur le plateau, et guidé par un bras rotatif qui permet une bonne homogénéité du polissage. Deux temps sont alors observés : le rodage, qui consiste à enlever les impuretés de surface et s'assurer du parallélisme entre les deux faces à polir ; et le polissage en lui-même, qui permet d'obtenir la qualité optique des faces, nécessaire au passage d'un faisceau laser. Les caractéristiques des deux temps sont les suivantes :

Rodage :
- Plateau : fonte, matériau très dur qui sera à même d'enlever de la matière à l'échantillon
- Abrasifs : solutions d'Al_2O_3 de 15 puis 1 μm
- Quantité de matière enlevée : au moins 150 μm, jusqu'à l'épaisseur désirée
- Vitesse de rotation : 25 rpm

Polissage :
- Plateau : polyuréthane, matériau mou
- Abrasifs : CeO_2 en solution et silice colloïdale, puis SiO_2 et eau, puis eau seule
- Durée : 40 min, 40 min, 15 min
- Vitesse de rotation : 30 rpm

La planéité des échantillons a pu être vérifiée au service Découpe-Amincissement-Polissage optique du site de R&D de Thales, par Yves Gourdel. Les échantillons présentent un profil convexe, ce qui est bien prévu par la théorie [231], mais la variation est environ égale au μm, comme l'atteste la Figure II.13(d), où une frange d'inférence correspond à ≈ 0.30 μm. Enfin, au terme de ces étapes de recuit, orientation, découpe, et polissage, les échantillons sont prêts à être utilisés, voir Figure II.13(e).

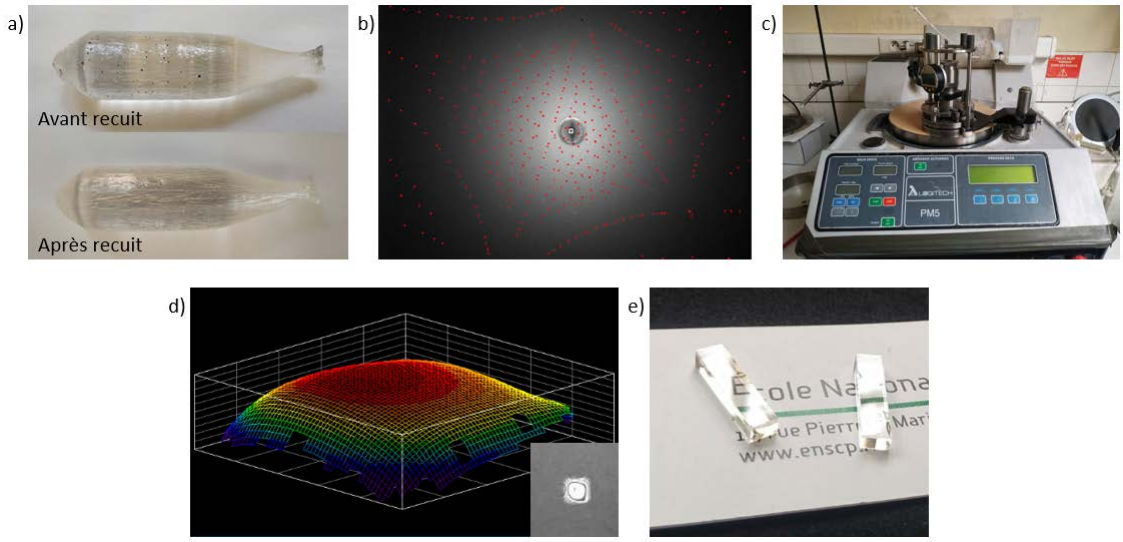


FIGURE II.13 – Processus de mise en forme des échantillons. En sortie de four (a-haut), la boule est recuite sous air à 1500°C pour réduire les lacunes d'oxygène et éliminer les dépots d'Ir (a-bas). Les échantillons sont ensuite découpés selon le système d'axe (b,D1,D2), grâce à la diffraction de Laue. La figure (b) représente l'indexation des tâches de diffraction correspondant à l'axe $\vec{b}$ (point numéroté 1, le point n°2 est l'axe [110]). Après la découpe orientée, les échantillons sont polis (c) jusqu'à atteindre une qualité optique. Le profil d'une face peut être dressé (d) pour s'assurer de sa planéité, en s'appuyant sur les franges d'interférence visibles sur sa surface (d-insert). Des échantillons polis deux ou six faces (e) sont alors prêts à être étudiés, ici un échantillon de ^{171}Yb :YSO dopé à 2 ppm.

II.3.2 Échantillons utilisés au cours de la thèse

Trois croissances ont été effectuées au cours de la thèse, dont proviennent la plupart des échantillons ayant servis aux travaux qui seront présentés plus tard. Le reste des échantillons étudiés provient de trois boules tirées au laboratoire avant le début de la thèse. Voici la liste complète des boules à disposition, celles tirées avant la thèse étant signalées par une étoile :

— 200 ppm Ho :YSO
— 2 ppm ^{171}Yb :YSO
— 2 ppm ^{171}Yb :YSO sous oxygène
— 5 ppm ^{171}Yb :YSO*
— 10 ppm ^{171}Yb :YSO*
— 50 ppm ^{171}Yb :$LiNbO_3$*

La boule d'YSO dopée à l'holmium fut la première réalisée au début de la thèse. La boule est visible en Figure II.11(d), et un échantillon est représenté Figure II.14(a). La boule est légèrement jaune, ce qui peut être le signe de lacunes en oxygènes ou bien du dopage. L'échantillon produit n'a pas directement été étudié au laboratoire, mais a été le support d'une collaboration avec l'équipe néo-zélandaise du professeur Michael F. Reid, Univeristé de Canterbury. Les niveaux

hyperfins des transitions $^5I_8 \leftrightarrow {}^5I_7$ ont été étudiés, et simulés avec succès en utilisant des paramètres de champs cristallin déduits de l'étude du système Er:YSO, comme le montre la Figure II.14(b) [232].

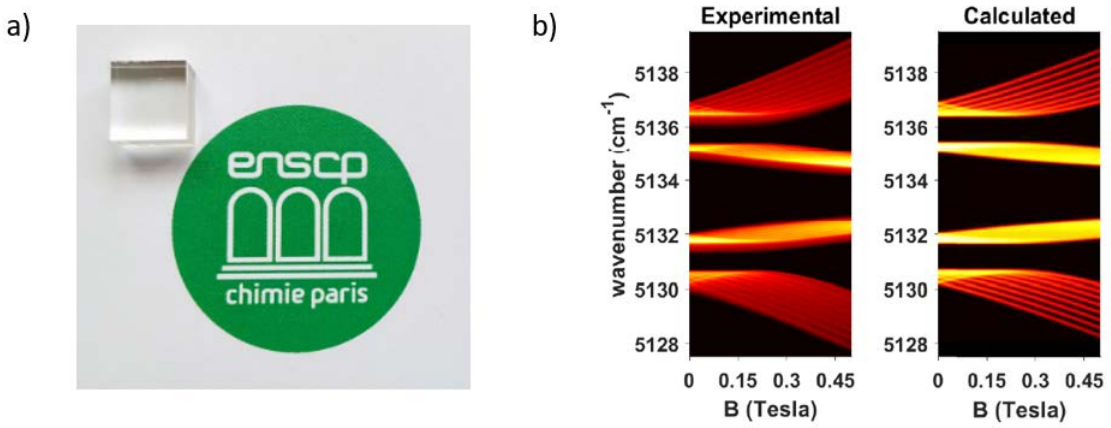


FIGURE II.14 – Échantillon de Ho:YSO dopé à 200 ppm (a), et prédiction du spectre d'absorption des niveaux hyperfins Zeeman des transitions Z1-Z2 $\rightarrow$ Y1-Y2 dans le site 2, pour un champ magnétique appliqué selon l'axe $\vec{b}$. Extrait de [232].

Quatre autres boules, qui sont au cœur des travaux de thèse sur le système ^{171}Yb:YSO, sont représentées en Figure II.15. Les principaux paramètres relatifs à leur croissance sont résumés dans la Table II.2, mais leurs propriétés spectroscopiques seront discutées dans les chapitres suivants. Un point commun des cristaux d'YSO produits au laboratoire est qu'ils sont tous de haute qualité cristalline. L'absence de fissures, de bulles, ou d'aspect laiteux, témoigne d'un processus de croissance robuste, reproductible au fil des tirages.

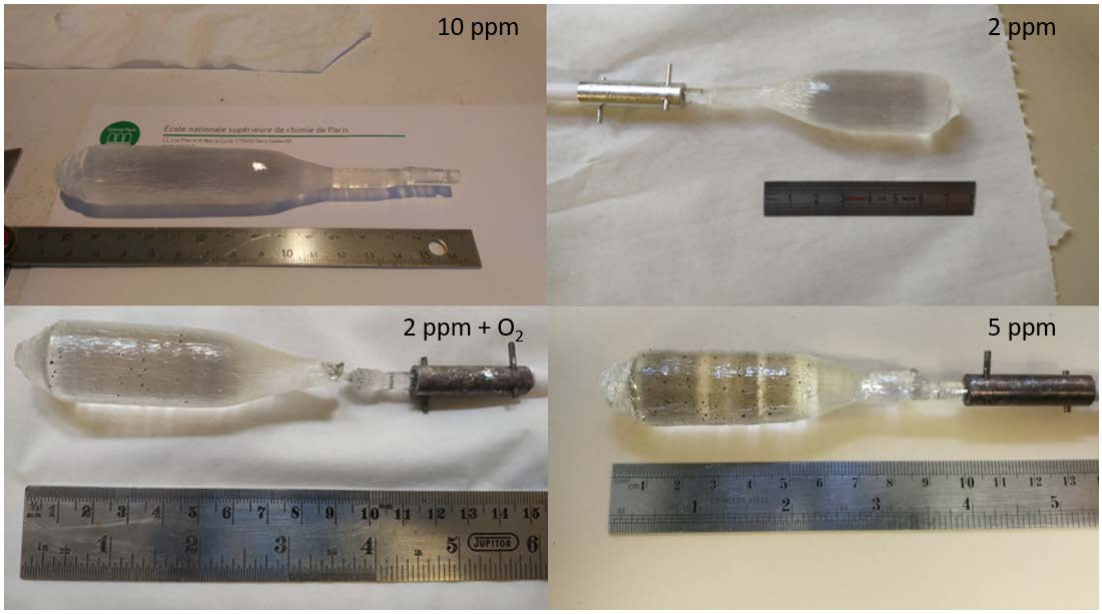


FIGURE II.15 – Croissance Czochralski de monocristaux de ^{171}Yb :YSO dopés à 10 ppm, 5 ppm, 2 ppm, et 2 ppm avec atmosphère enrichie en oxygène.

Échantillon	Longueur de la boule	Longueur du corps	Affinage	Atmosphère de croissance	Four utilisé
10 ppm	14	7	3	N_2	1
5ppm	9.5	4.5	1.5	N_2	2
2 ppm	8.8	4.5	2	N_2	1
2 ppm + O_2	9.5	6	Non présent mais section min 2mm	N_2 + 0.2/0.4/0.7 %O_2	1

TABLE II.2 – Paramètres relatifs à la croissance des boules réalisées par la méthode Czochralski, les longueurs sont en cm.

La boule dopé à 10 ppm fut la première a être tirée de la série sur ^{171}Yb. Le diamètre régulier de la boule est le signe d'une croissance stable et bien régulée. De plus, l'absence d'Ir en surface de la boule témoigne de la bonne intégrité du montage pendant le tirage. Le cristal est non seulement le plus long, mais possède également l'affinage le plus important, ce dont l'influence sera discutée dans le Chapitre 3. Les échantillons pour l'optique ont été découpés selon les axes $\vec{b}$, D1, et D2, à partir du centre de la boule, et polis selon $\vec{b}$, la direction de propagation du faisceau laser. Leur taille est de 9.42 mm selon cet axe, la chambre d'un des cryostats du laboratoire étant limitée en taille à 1 cm. Un échantillon dédié aux études en RPE a été réalisé, dans le même système d'axes, et de dimension 2.35x1.6x1.9 mm.
Le dopage a été réduit à 5 ppm pour la seconde boule, réalisée dans le four n°2. La régulation PID n'était pas encore en place sur ce four au moment de la croissance, mais le diamètre de la boule est tout de même bien contrôlé. Des paillettes d'Ir sont visibles en surface, possiblement à cause d'une présence faible d'air dans la cuve. Comme il sera montré dans le Chapitre 3, une pollution à l'ytterbium d'abondance naturelle (I=0) est mise en évidence dans ce four, modifiant légèrement le profil en absorption des cristaux. Les échantillons pour l'optique ont été découpés selon les axes $\vec{b}$, D1, et D2, à partir du centre de la boule, et polis perpendiculairement à $\vec{b}$. Leur taille est de 5.5 mm selon cet axe.

Le cristal de ^{171}Yb :YSO dopé à 2 ppm fut le deuxième réalisé au cours de la thèse. La croissance s'est déroulée sans présence d'oxygène, comme en attestent l'absence de paillettes en surface, et surtout l'état brillant du porte-germe. Un certain angle a été observé entre le germe et l'axe de croissance du cristal. De nombreux échantillons ont été extraits de la boule, dont les longueurs selon l'axe $\vec{b}$ sont :

— cœur de boule : 8.93 mm
— fin de boule : 5.4 mm
— tranche intermédiaire : 8.79 mm (4 échantillons)

La même croissance de ^{171}Yb:YSO a ensuite été réalisée sous gradient de pression partielle en O_2. Ce tirage a été plus délicat à mener que les autres à cause de l'oxygène. En effet, de nombreuses impuretés d'Ir étaient présentes en surface, ce qui a rendu la croissance particulièrement instable. Comme le montre la Figure II.16, une réduction importante de la section est apparue juste après l'accrochage, ce qui aurait pu entrainer la chute de la boule dans le bain. Trois taux en oxygène ont été utilisé : 0.22, 0.4, et 0.69% (qui seront noté 0.2, 0.4, et 0.7 dans le reste du manuscrit). La fin de la croissance a également nécessité beaucoup d'efforts, et le décrochage a dû être repris à quatre reprises. Malgré ces difficultés, la boule demeure de bonne qualité, sans fissures, et avec un diamètre régulier.

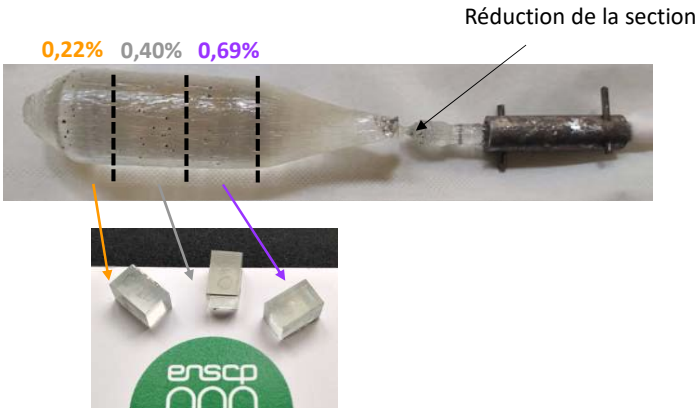


FIGURE II.16 – Cristal de ^{171}Yb:YSO dopé 2 ppm avec atmosphère enrichie en oxygène à hauteur de 0.22, 0.4, et 0.69 % en P(O_2). La longueur des échantillons est de 7 mm selon $\vec{b}$.

Enfin, une boule de ^{171}Yb:$LiNbO_3$ a été étudiée. Sa croissance est antérieure à la thèse, et a été effectuée dans le four n°2. Bien qu'à plus basse température, le tirage de $LiNbO_3$ n'est pas plus simple que celui de YSO. En effet, ce matériau est bien plus sensible aux variations de température et de composition, et des vitesses de chauffe et de refroidissement bien plus lentes doivent être utilisées. Même dans ce cas, des fissures sont souvent observées. Le recuit doit également être effectué avec précaution. Dans notre cas, la boule a été divisée en deux parties, dont l'une a été recuite. Cette partie a vu ses fissures se propager grandement, ce qui nous a poussé à utiliser l'autre partie de la boule, moins endommagée. La Figure II.17 permet d'observer l'échantillon utilisé pour les études menées en Chapitre 6 : de nombreuses fissures sont visibles, et le faisceau se propage dans la partie intacte, encadrée en rouge. Un fait important à propos de la croissance de $LiNbO_3$ est à souligner : le lithium a tendance à fortement polluer le montage du fait de sa petite taille atomique. Les éléments en platine ont particulièrement souffert lors du tirage, ont perdu leur éclat métallique et se sont colorés en noir.

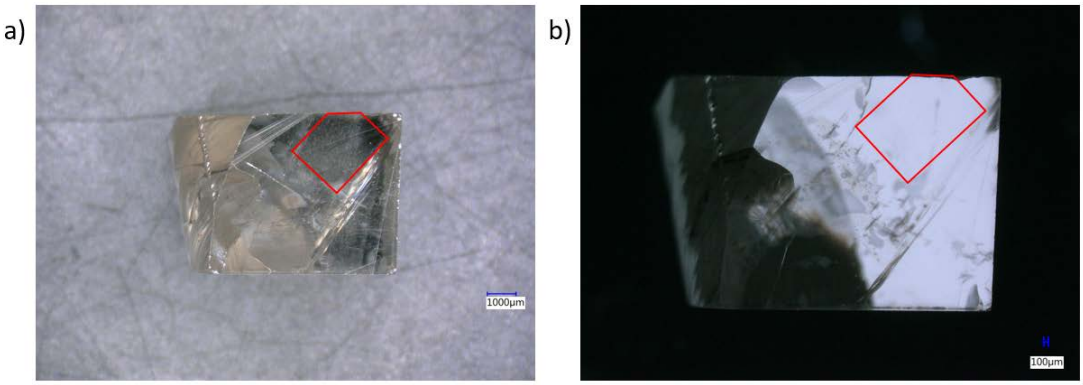


FIGURE II.17 – Cristal de ^{171}Yb:$LiNbO_3$ dopé à 50 ppm observé par microscope optique (a). La zone encadrée en rouge est celle utilisée dans les expériences décrites en Chapitre 6, et ne présente pas de contraintes macroscopiques entre polariseurs croisés (b).

II.4 À retenir

⇒ Parmi les cinq grandes techniques de croissances à partir de l'état fondu, la méthode Czochralski permet d'obtenir des monocristaux homogènes de grande qualité optique et de grande dimension. La pollution par le creuset doit être prise en compte, et l'atmosphère de

croissance doit être contrôlée, particulièrement dans le cas des oxydes.

⇒ La vitesse de rotation, les gradients thermiques ou encore la stœchiométrie dans le bain font partie des paramètres clés lors de la croissance, consistant en une mise en contact d'un germe froid avec ce bain, puis translation et rotation de l'ensemble cristallisé. La croissance est suivie par un contrôle PID.

⇒ Après tirage, la boule subit un recuit, puis est orientée par diffraction de Laue et découpée en échantillons, qui sont polis jusqu'à atteindre une qualité suffisante pour un montage optique.

⇒ Les échantillons étudiés dans mes travaux de thèse sont des monocristaux de ^{171}Yb:YSO dopés à 10, 5, et 2 ppm. Pour ce dernier dopage, une croissance a également été effectuée sous un gradient de PO_2 pour étudier l'effet de l'atmosphère de croissance. Un échantillon de ^{171}Yb:$LiNbO_3$ dopé à 50 ppm sera également analysé.

Chapitre III

Largeur inhomogène optique et de spin

Les résultats décrits ici sont en partie publiés dans l'article "Optical homogeneous and inhomogeneous linewidths in $^{171}Yb^{3+}$:Y_2SiO_5", paru dans le journal *Optika i spektroskopiya*, et à paraître dans *Optics and Spectroscopy* [233]

III.1 Contexte de l'étude

L'essor de certaines technologies que nous utilisons aujourd'hui a bien souvent reposé sur des avancées au niveau des matériaux. Un des exemples phares de développement est la croissance de silicium pour l'industrie électronique [68]. Grâce à un effort de longue haleine sur l'optimisation de la méthode Czochralski, des substrats contenant une densité de dislocations très faible ont pu être élaborés, démultipliant l'efficacité des transistors fabriqués ensuite.
Dans le contexte des technologies quantiques, des études sont menées sur la possibilité d'intégrer plus facilement des dispositifs, avec la réalisation de couches minces ou de nanoparticules, comme décrit en Introduction. Cependant, pour l'instant, ces dispositifs nanométriques présentent des temps de cohérence trop courts pour un certain nombre d'applications, et en particulier pour le développement de mémoires. Ainsi, les principales démonstrations ont été obtenues avec des monocristaux. L'objet principal de mes travaux de thèse est l'ion ^{171}Yb inséré dans la matrice Y_2SiO_5, qui avait déjà été étudié au laboratoire sous la forme d'un échantillon isotopiquement pur, dopé à 10 ppm [67]. Cet échantillon avait montré une largeur inhomogène optique remarquablement fine, de 560 MHz, ce qui avait été attribué principalement à son faible dopage. Cependant, les propriétés de cohérence de ce matériau, tout en étant remarquablement longues pour un ion paramagnétique sous champ magnétique nul ($T_{2,spin}$ = 345 μs et $T_{2,opt}$ = 380 μs), se sont révélées limitées par les processus de flip-flop entre ions ytterbium voisins. Ceux-ci sont également problématiques dans des expériences de creusement de trou spectral, et donc pour des protocoles de mémoires, tel l'AFC par exemple. En dessous de 2 K, cette interaction entre les spins a pu être exploitée pour contrôler la distribution de population entre les niveaux, et améliorer la cohérence du système ou encore modeler le profil d'absorption [102], mais reste un problème majeur dans la quête de T_2 les plus longs possibles.

L'optimisation d'un tel système peut alors s'orienter vers la réduction de ces flip-flops. Une première piste consiste à se placer sous champ magnétique pour éclater les niveaux de sorte à ce que le phénomène soit réduit. L'inconvénient de cette approche réside dans le fait que le point ZEFOZ est perdu, ce qui n'est pas souhaitable pour conserver des temps de cohérence élevés. Une autre piste concerne le dopage en ions terres rares. En effet, si les ytterbium sont spatialement plus éloignés, alors les relaxations croisées sont réduites, et les perturbations engendrées par

les flip-flops voisins seront également moins ressenties par l'ion interrogé. Cette solution a été retenue, et des échantillons dopés à 5 et 2 ppm ont été élaborés. L'inconvénient d'un dopage plus faible est la perte en absorption, surtout si la largeur inhomogène des transitions est importante. Ici encore, l'échantillon dopé à 10 ppm offrait l'avantage d'avoir une valeur de Γ_{inh} assez faible pour que les transitions soient bien résolues entre elles, voire même isolées du massif d'absorption, ce qui est très avantageux dans le cadre de protocoles de mémoires. À noter que dans certaines applications, une largeur inhomogène élevée est plus profitable. Par exemple, en analyse spectrale, c'est cette grandeur qui va définir la bande passante sur laquelle les signaux pourront être détectés. Dans les mémoires quantiques, la bande passante est également importante, mais dans la pratique, elle est souvent limitée à une centaine de MHz, sauf dans certains protocoles utilisant jusqu'à quelques GHz [173].
Ce chapitre présente l'étude de différents échantillons de ^{171}Yb:YSO et leur largeurs inhomogènes optiques. Outre le fait d'établir le spectre d'absorption pour chaque condition de croissance, et d'en estimer les potentielles applications, déterminer $\Gamma_{inh,opt}$ permet d'étudier la qualité cristalline de la boule. En effet, malgré un processus de croissance assez standardisé, des échantillons élaborés par la méthode Czochralski dans différents laboratoires ont pu exhiber différentes largeurs [198, 234]. Cela peut être le signe d'une variation de qualité cristalline, mais ce phénomène n'a jamais vraiment été étudié dans les oxydes pour les technologies quantiques. Différentes techniques seront mises en œuvres pour déterminer la cause de l'élargissement observé dans les échantillons. La largeur inhomogène de spin est également étudiée, pour déterminer si les processus responsables du comportement de $\Gamma_{inh,opt}$ se retrouvent dans les transitions de spin. La résonance paramagnétique électronique sera utilisée, et permettra également de comparer notre système à d'autres ions de terres rares, ou encore d'optimiser le système pour une utilisation en technologies quantiques sous champ magnétique.

III.2 Largeur inhomogène optique

Dans la suite de cette section, $\Gamma_{inh,opt}$ sera notée Γ_{inh} pour plus de commodité.

III.2.1 Détermination expérimentale

Pour déterminer le spectre d'absorption des échantillons, et ainsi remonter à la largeur inhomogène optique Γ_{inh}, il est nécessaire de construire un montage laser adapté. En effet, les spectromètres du commerce ne permettent pas d'étudier des largeurs aussi fines que celles des terres rares à basse température, typiquement de l'ordre du GHz. Le montage utilisé est illustré en Figure III.1. Une diode laser Toptica DLC Pro émet un faisceau à une longueur d'onde accordable entre 930 et 990 nm, grâce à une vis pour des ajustement grossiers, ou bien en variant la tension appliquée à une céramique piézoélectrique sur laquelle est montée un réseau de diffraction, présent dans la cavité laser. Les caractéristiques de la tête laser sont résumées dans la Table III.1, et celle-ci est commandée par un boitier d'alimentation et de contrôle.

$\lambda_{centrale}$	Accordabilité	Puissance en sortie	Plage sans saut de mode	Plage de température	Conditions standards
980 nm	930-990 nm	100 mW	≈ 20 GHz en conditions standards (max. 66 GHz)	18-30 °C	T = 20 °C, I = 100 mA, Ff = -0.4 mA/V

TABLE III.1 – Caractéristiques de la tête laser Toptica DLC Pro. Ff désigne la valeur du feed-forward.

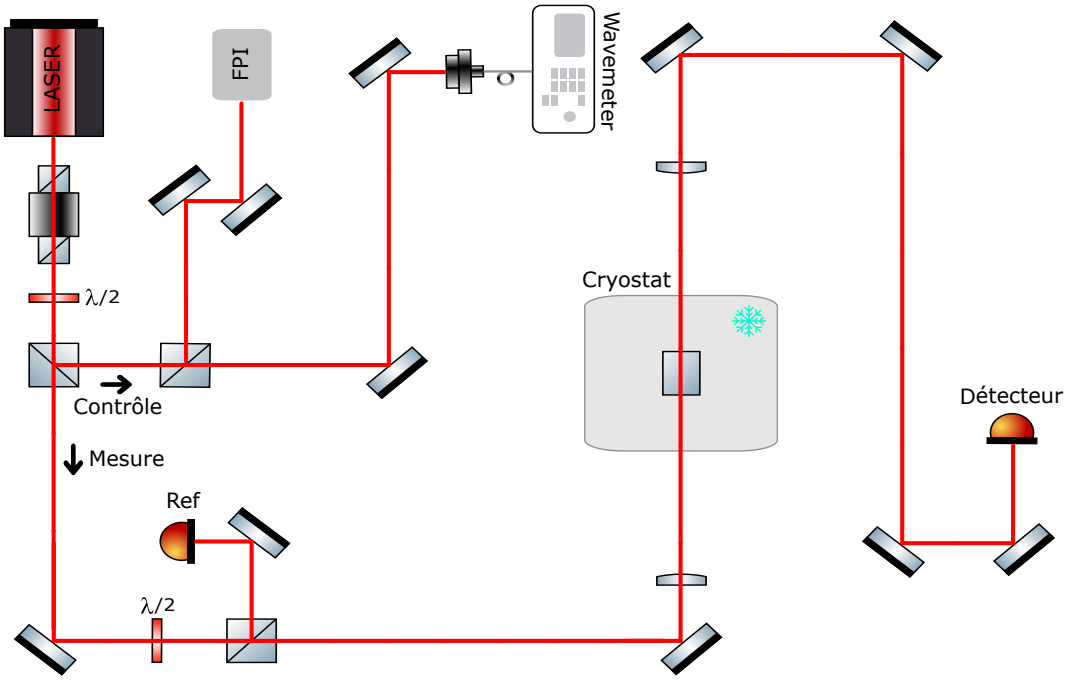


FIGURE III.1 – Montage laser utilisé pour enregistrer le spectre d'absorption des échantillons. La température utilisée est de 10 K.

Les principaux paramètres sur lesquels il est possible de jouer sont le courant envoyé à la diode et la température dans la cavité, ce qui permet d'ajuster la fréquence et la puissance du laser, ainsi que le facteur liant le courant à la tension appliquée au module piezo de la tête laser, pour déterminer la rampe à utiliser lors d'un scan (feed-forward). Ce contrôle permet également d'éviter les sauts de mode du laser. Un isolateur est ensuite positionné pour éviter d'endommager la diode si le faisceau venait à être réfléchi dans la cavité. En sortie de la tête laser, le faisceau est polarisé horizontalement, mais il est préférable d'avoir une polarisation verticale dans le cas de réflexion multiples sur des miroirs, ce qui est obtenu avec une lame demi-onde montée sur un support rotatoire. Un séparateur de faisceau (beam splitter) permet alors d'extraire 10% de la lumière incidente vers une voie de référence permettant de contrôler les séquences envoyées au cristal, en terme de balayage et de longueur d'onde. Un interféromètre de Fabry-Pérot (FPI) Thorlabs FPI 100 permet de visualiser sur un oscilloscope la rampe en fréquence que balaye le laser lors des scans, nécessaires à l'enregistrement de l'ensemble du massif d'absorption. L'intervale spectral libre est de 1 GHz, ce qui se traduit par un pic tous les GHz, en vert sur la Figure III.2. Il est important de remarquer que le scan n'est pas linéaire en fréquence, car une fonction sinus est utilisée plutôt qu'un signal triangle. En effet, il est préférable d'éviter les changement abrupts de courant pour éviter les sauts de mode et préserver l'élément piézoélectrique dans la tête laser. L'intervalle entre les pics du Fabry-Pérot n'est donc pas régulier, et une calibration de la transmission par le signal du FPI est nécessaire. Cet outil est également très précieux pour visualiser les sauts de mode, qui ont tendance à apparaître lors de balayages sur de grandes plages de fréquence. L'autre partie du faisceau est injectée dans une fibre optique couplée à un dispositif permettant de déterminer la fréquence du laser (wavemeter Burleigh WA 110), précis à 100 MHz.

Une fois que le faisceau incident est caractérisé, sa polarisation peut être modifiée grâce à une lame demi-onde. En effet dans le cas de YSO, un cristal de basse symétrie, en se propageant selon $\vec{b}$, il peut être intéressant d'explorer la polarisation selon les deux axes d'extinction D1

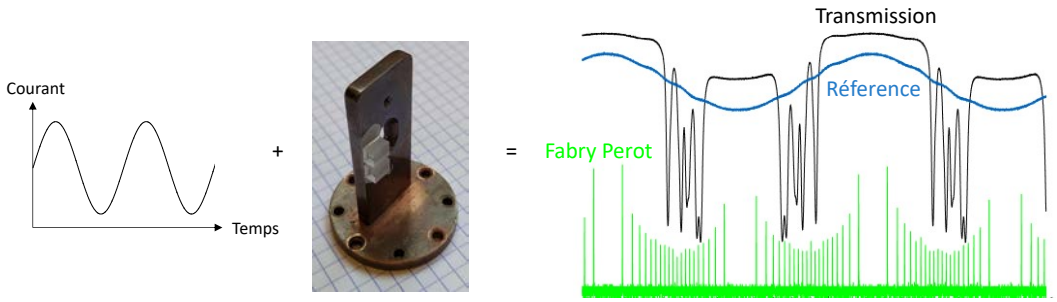


FIGURE III.2 – Schéma de principe de la détection de l'absorption des échantillons. Un scan en courant permet de balayer en fréquence la diode laser. En traversant les échantillons thermalisés grâce à de la laque d'argent, la transmission du faisceau peut être recueillie sur un détecteur (signal noir, ^{171}Yb:YSO 10 ppm), corrigée par la référence (bleu), et recalibrée par rapport au signal du Fabry-Pérot (vert). Trois scans successifs sont visibles à droite.

et D2 [182], pour lesquels les propriétés spectroscopiques sont différentes. Une fraction du laser est envoyée vers un détecteur pour servir de référence. La Figure III.2 permet de visualiser l'influence de la rampe en fréquence sur la ligne de base, symbolisée par le signal bleu, qui doit être corrigée par la suite, d'autant plus dans le cas d'échantillons faiblement absorbants. Dans certaines expériences décrites dans ce manuscrit, la référence a pu être prise après le cryostat, avec un faisceau ne passant pas par le cristal, pour corriger les interférences induites par les fenêtres du cryostat. Pour les mesures de largeurs inhomogènes, il est préférable de ne pas se placer à trop basse température, pour éviter de creuser des trous spectraux. La température de travail choisie est de 10 K, et l'équipement utilisé est bien moins lourd puisque que seul un compresseur d'hélium est nécessaire, et la descente en température se fait en quelques heures. Une paire de lentilles est utilisée pour réduire la taille du faisceau lorsqu'il traverse l'échantillon, puis un détecteur Thorlabs PDB150A (comme pour la référence) est utilisé pour collecter le signal.

III.2.2 Influence du dopage

Dans le but d'optimiser les propriétés du système ^{171}Yb:YSO, limitées dans l'échantillon dopé à 10 ppm par les processus de flip-flop, deux solutions sont envisageables. Pour rappel, la première consiste à travailler à haut champ magnétique, et de ce fait, avoir une largeur inhomogène de spin élevé, et un taux de relaxation croisée réduite. Cependant, dans ces conditions, le point ZEFOZ à champ nul n'est plus accessible et les fluctuations magnétiques se font plus ressentir par les ions. De plus, cette solution nécessite de connaître précisément la dynamique du système, car un champ trop élevé peut également favoriser le processus direct de relaxation, et réduire le temps de vie des transitions et la cohérence [65, 235]. Enfin, si les niveaux sont trop éclatés par le champ magnétique, alors la population sera répartie dans les niveaux de plus faible énergie, et il ne sera plus possible d'exploiter les niveaux de spin pour des protocoles quantiques. Nous avons donc choisi de rester au ZEFOZ, et de réduire les interactions Yb-Yb en diminuant leur probabilité par rapport à l'échantillon dopé à 10 ppm, c'est-à-dire la densité d'ions dans la matrice. Les interactions dipôle-dipôle magnétiques responsables des relaxations croisées sont en effet proportionnelles à $1/r^3$ avec r la distance entre les deux spins impliqués [236, 237]. Deux croissances ont alors été réalisées : une boule dopée à 5 ppm, et une autre à 2 ppm. Les détails relatifs à ces deux croissances sont présentés en Chapitre 2. Les spectres d'absorption ont pu être enregistrés, et sont présentées en Figure III.3, pour une polarisation parallèle à D2, et dans le site II.

Une première observation concerne la valeur maximale du coefficient d'absorption, qui diminue

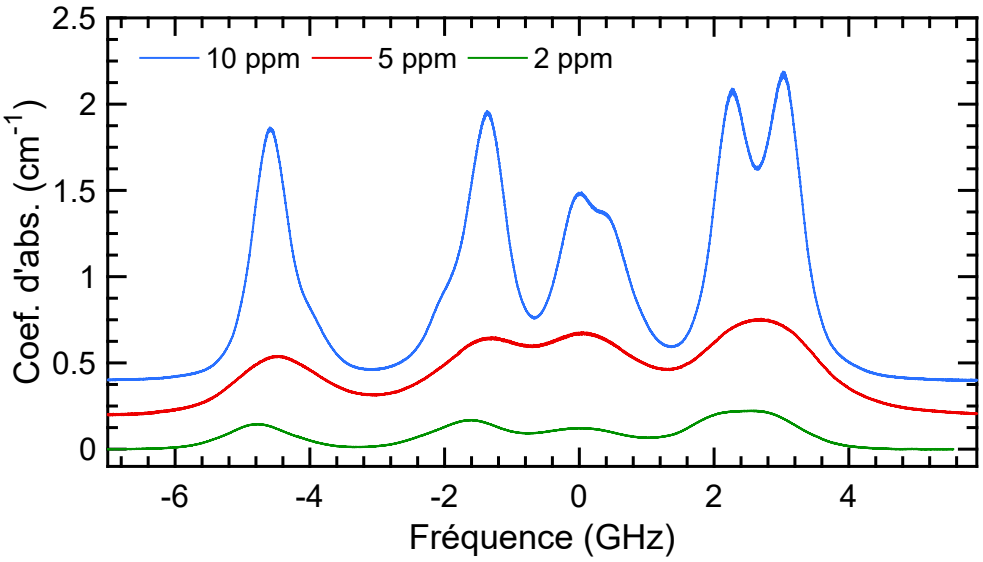


FIGURE III.3 – Spectre d'absorption du système ^{171}Yb:YSO dopé à 10, 5, et 2 ppm. Le signal provient du site II, avec E // D2, et T = 10 K. Les spectres sont décalés verticalement pour plus de lisibilité, et centrés sur la raie des isotopes à spin nul.

fortement à dopage décroissant, en passant de 1.8 à 0.5 puis 0.22 cm^{-1} pour la transition la plus intense du massif. De plus, l'échantillon dopé à 5 ppm présente une raie I=0 plus intense relativement au reste du massif en comparaison aux deux autres échantillons. Nous suspectons une pollution lors de la croissance (la seule faite dans le four n°2 ici), résiduelle de tirages antérieurs. Les profils en absorption pour les deux sites, et les deux polarisations, dans l'échantillon dopé à 2 ppm sont visibles en Figure III.4. À noter que l'intégrale de l'absorption nous confirme le dopage effectif dans les échantillons, entre 2, 5, et 10 ppm.

Pour déterminer la largeur inhomogène de chaque échantillon, il est nécessaire d'effectuer une déconvolution du massif d'absorption, composé des 16 transitions hyperfines de l'ion ^{171}Yb. Pour ce faire, il faut simuler le spectre et ajuster à l'expérience la somme des transitions. Leur taux de branchement ont été déterminés par Alexey Tiranov à l'Université de Genève, par creusement de trous spectraux, et permettent de prévoir l'intensité des transitions sur le spectre d'absorption [238]. Les matrices utilisées pour le site II sont les suivantes, et une variation est permise sur les taux de branchement pour déconvoluer les données portant sur le site I :

$$\beta_{siteII,D2} = \begin{pmatrix} \beta_{1g1e} & \beta_{1g2e} & \beta_{1g3e} & \beta_{1g4e} \\ \beta_{2g1e} & \beta_{2g2e} & \beta_{2g3e} & \beta_{2g4e} \\ \beta_{3g1e} & \beta_{3g2e} & \beta_{3g3e} & \beta_{3g4e} \\ \beta_{4g1e} & \beta_{4g2e} & \beta_{4g3e} & \beta_{4g4e} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.15 & 0.06 & 0.08 & 0.71 \\ 0.06 & 0.16 & 0.70 & 0.04 \\ 0.07 & 0.73 & 0.15 & 0.05 \\ 0.73 & 0.05 & 0.07 & 0.19 \end{pmatrix}$$

$$\beta_{siteII,D1} = \begin{pmatrix} 0.15 & 0.15 & 0.05 & 0.64 \\ 0.16 & 0.19 & 0.63 & 0.02 \\ 0.01 & 0.61 & 0.22 & 0.16 \\ 0.69 & 0.05 & 0.09 & 0.18 \end{pmatrix}$$

Est également introduite la transition relative aux isotopes à spin nul, présents à hauteur de 5% des ytterbium dans la matrice. La position relative des transitions correspond aux écarts énergétiques donnés dans le diagramme en Figure III.5. Les quatre flèches correspondent aux transitions les plus fortes, qui ont les taux de branchement les plus élevés : 4g1e, 3g2e, 2g3e, et 1g4e, données pour une fréquence croissante. Les paramètres laissés libres sont le coefficient

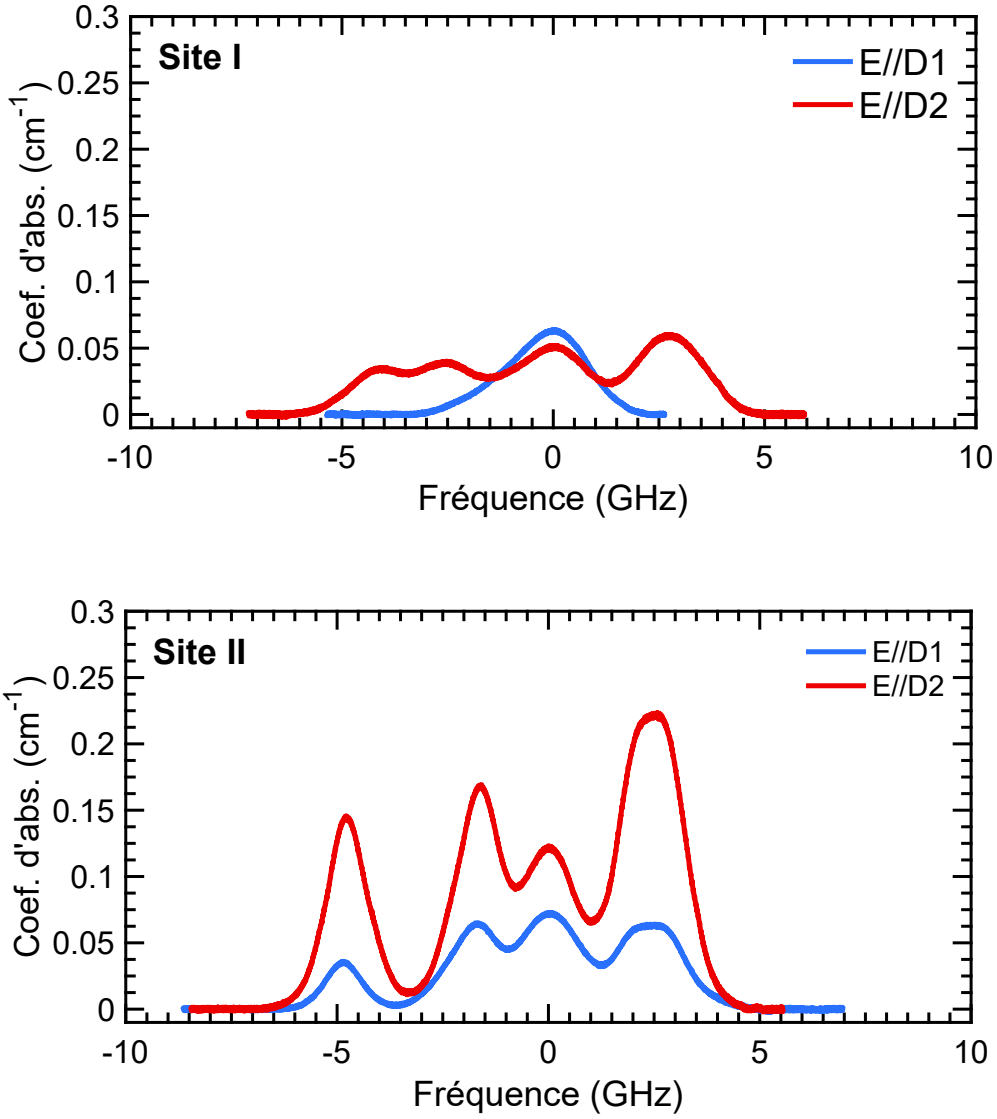


FIGURE III.4 – Profil d'absorption à 10 K de l'échantillon de ^{171}Yb:YSO dopé à 2 ppm pour les deux polarisations d'intérêt dans le site I (Haut) et le site II (Bas).

d'absorption total, un ajustement en fréquence à la position générale du massif (quelques kHz), et bien sûr la largeur à mi-hauteur des transitions. Un exemple de déconvolution est donné en Figure III.5 pour l'échantillon dopé à 2 ppm, et le code utilisé est reporté en Annexe. Les trois spectres déconvolués correspondent au site II pour les deux polarisations, et le site I pour E // D2, l'autre polarisation n'offrant que très peu d'absorption. Chaque couleur est utilisée pour quatre transitions concernant le même niveau fondamental. Il est intéressant de remarquer que la transition 4g1e (en vert, fréquence la plus faible) est presque isolée, le recouvrement avec les autres transitions étant très faible. Il est donc possible d'adresser optiquement et de manière sélective un seul état de spin, ce qui est intéressant dans le cas de certains protocoles de stockage, ou bien pour redistribuer les populations dans les niveaux hyperfins [102]. Les largeurs inhomogènes respectives des échantillons sont de 560 MHz, 1.3 GHz, et 955 MHz pour un dopage de 10, 5, et 2 ppm, et il est clairement visible que les transitions dans l'échantillon le plus dopé sont mieux résolues (voir Figure III.3). La barre d'erreur sur la valeur de Γ_{inh} donnée par le programme utilisé est d'environ 0.1 GHz. Cette variation se révèle être assez contre-intuitive car

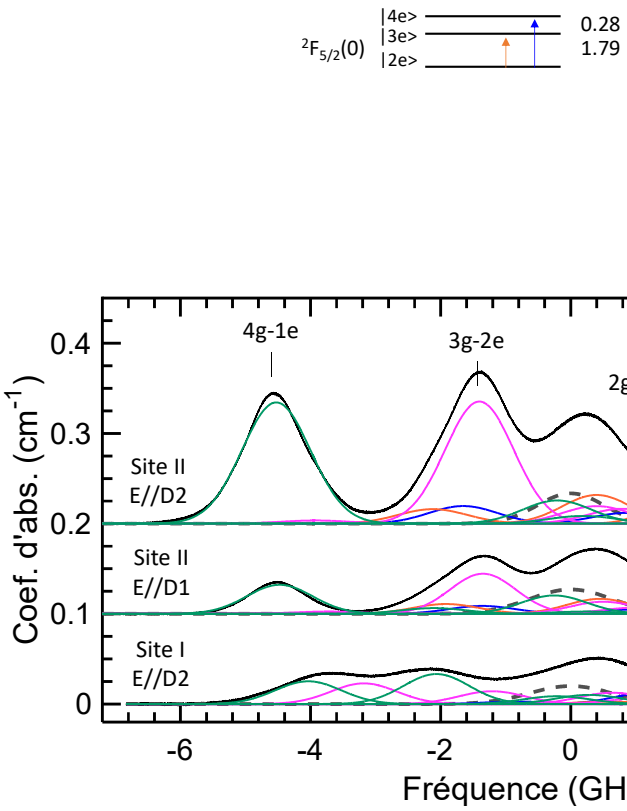


FIGURE III.5 – (Haut) Structure hyperfine de l'ion ^{171}Yb dans la matrice YSO, avec les quatre transitions principales mises en valeur par des flèches de couleur. (Bas) Déconvolution du spectre d'absorption de l'échantillon dopé à 2 ppm dans le site II pour les deux polarisations, et dans le site I pour E // D2. Les groupes de couleur correspondent au niveau fondamental de départ (vert = 4g, rose = 3g, orange = 2g, bleu = 1g). La transition en ligne discontinue appartient aux isotopes à spin nul.

la contrainte imposée par la substitution des ions yttrium par les ions ytterbium est moindre à plus faible dopage. La différence de rayon ionique entre le dopant et Y engendre en effet moins de déformation géométrique sur l'ensemble du cristal. Cela contredit également la littérature, dans laquelle de nombreuses études démontrent une augmentation de Γ_{inh} avec le dopage en ion de terre rare. Par exemple dans YSO, Γ_{inh} passe de 2.5 à 10 GHz pour l'ion Pr^{3+} entre 200 et 1000 ppm dans le site II [96,120], de 180 à 510 MHz pour l'erbium entre 15 et 200 ppm [61] pour le site I. Dans le cas de l'europium, l'élargissement de la transition $^7F_0 \leftrightarrow {}^5D_0$ est de 2.1 MHz par ppm à haut dopage [98,198,239]. Ces articles concernent cependant des échantillons de YSO bien plus dopés que les nôtres. Il apparaît donc que la largeur inhomogène n'est pas ici gouvernée par la concentration à des dopages aussi faibles. Cela dépend cependant du matériau considéré. Par exemple, dans le cas de Tm:YAG, la largeur inhomogène est imposée par les défauts quelque soit la concentration en dopant, et reste d'environ 20 GHz entre 0.1 et 0.5% de dopant [94,240]. L'inconvénient majeur de cet élargissement à faible dopage est que l'absorption s'en trouve réduite, ce qui pose plusieurs problèmes dans notre étude. En effet, outre la ligne de base plus difficile à corriger, la fraction d'ions résonants avec le laser pour une fréquence donnée sera moindre. Par exemple, dans une séquence d'écho de photon où la fréquence du laser est fixe, l'amplitude de l'écho est proportionnelle au coefficient d'absorption α, par développement limité de la relation (III.1) :

$$A_{echo} \approx \left[e^{(-\alpha L)} \sinh\left(\frac{\alpha L}{2}\right) \right] e^{\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right)} \tag{III.1}$$

avec τ le délai entre les impulsions de la séquence, et T_2 le temps de cohérence, paramètres

qui seront explicités dans le Chapitre 5. L'amplitude de l'écho est la traduction du nombre d'ion qui participent à la cohérence, ce qui traduit bien toute l'importance d'un coefficient d'absorption élevé. Ce problème récurrent des ions de terres rares peut limiter l'efficacité des mémoires quantiques, ou encore réduire le contraste nécessaire à une bonne diffraction des signaux radiofréquence dans un analyseur spectral. Une solution peut alors être d'utiliser une cavité [241], dont le principe et les avantages seront discutés dans le Chapitre 6.

Il est tout de même important de garder en tête que de telles largeurs inhomogènes restent faibles pour des ions de terres rares dans la matrice YSO, dans laquelle seul l'erbium possède une largeur plus faible [61]. Dans l'ensemble des matrices dans lesquelles l'ytterbium a été incorporé, seul l'orthovanadate d'yttrium YVO_4 permet d'avoir une largeur plus étroite que dans le YSO, avec 280 MHz à 100 ppm [136].

III.2.3 Influence de l'atmosphère de croissance

Pour tenter d'éclaircir l'origine de l'élargissement inhomogène observé dans les cristaux faiblement dopés, nous nous sommes intéressés à un problème récurrent dans la croissance d'oxydes : la stœchiométrie en oxygène. En effet, la littérature abondante concernant la croissance des scintillateurs en Ln_2SiO_5 (Ln = Gd, Y, Lu), présente souvent des tirages sous faible atmosphère oxydante [215], qui permettent d'améliorer les propriétés de ces matériaux par rapport à une atmosphère neutre. Pour essayer de reproduire de tels résultats, une croissance sous atmosphère contenant de l'oxygène a été effectuée, alors que les précédentes étaient réalisées sous azote. Comme discuté dans le Chapitre précédent, ceci est d'habitude nécessaire pour ne pas trop

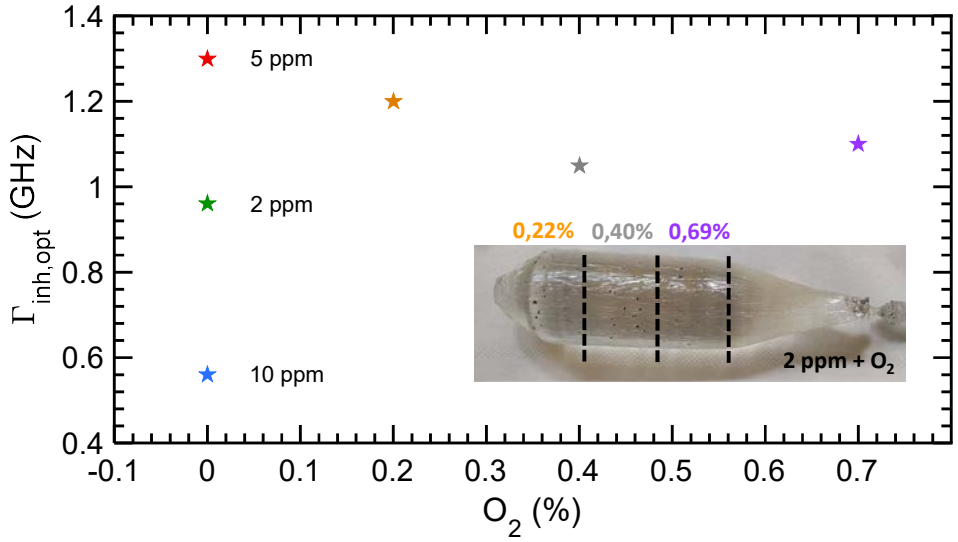


FIGURE III.6 – Comparaison des Γ_{inh} obtenues pour différents dopages et en variant l'atmosphère de croissance. Les croissances effectuées sous oxygène correspondent à un dopage de 2 ppm.

échantillons provenant de la boule dopée à 2 ppm élaborée sous oxygène présentent une largeur légèrement plus élevée, avec des Γ_{inh} de 1.2 GHz (orange), 1.05 GHz (gris), et 1.1 GHz (violet) pour la plus forte concentration en oxygène, tout en conservant une intégrale des spectres

constante quelque soit l'atmosphère de croissance. Cette différence avec l'échantillon élaboré sous azote provient très certainement de la difficulté à maintenir une croissance stable à cause de l'iridium en surface. Cependant, les valeurs de largeurs inhomogènes obtenues restent relativement faibles, ce qui confirme la robustesse de notre procédé de croissance. L'échantillon réalisé sous 0.2% d'oxygène présente la plus large raie inhomogène, ce qui est probablement lié au fait qu'il provient de la fin de la boule, qui présente en général le plus de défauts, auxquels est sensible Γ_{inh}. Cet élargissement d'environ 0.15 GHz est compatible avec la variation mesurée dans l'échantillon dopé à 2 ppm sans oxygène, comme il sera montré dans la section suivante. L'atmosphère de croissance ne nous permet donc pas ici d'améliorer la largeur inhomogène du système ^{171}Yb:YSO, ce qui signifie que les processus responsables de l'élargissement inhomogène optique entre échantillons ne sont probablement pas liés à d'éventuelles lacunes d'oxygène. Celui-ci aura néanmoins un effet sur les propriétés de cohérence du système, ainsi que sur le $T_{1,spin}$, ce qui sera détaillé dans les Chapitres 4 et 5.

III.2.4 Recherche de la source d'élargissement inhomogène

Pour espérer optimiser les cristaux de YSO dopés à l'ytterbium, et avoir une absorption plus importante, nous devons déterminer l'origine de l'élargissement inhomogène. Plusieurs pistes ont été explorées, en comparant en priorité les échantillons dopés à 10 et 2 ppm.

III.2.4.1 Comportement en température

Le comportement en température est tout d'abord étudiée pour garantir que la largeur inhomogène ne soit pas sensible aux conditions expérimentales à 10 ± 2 K, température de mesure du profil d'absorption. L'absorption est mesurée de T = 12.2 K à environ 50 K, et l'élargissement de la raie, ainsi que le décalage en fréquence avec la température, sont étudiés. La Figure III.7 présente l'évolution des deux échantillons pour quatre températures différentes.

Lorsque la température augmente, Γ_{inh} reste constante, mais Γ_h s'élargit, notamment sous l'effet des interactions Raman à deux phonons, comme il est expliqué en Chapitre 1. Ceci est particulièrement nuisible à faible dopage, où le coefficient d'absorption devient inférieur à 0.1 cm^{-1}. Pour déterminer la largeur effective de la raie, la déconvolution ne peut plus être utilisée à haute température, et la transition isolée 4g1e permet d'estimer la largeur de raie effective. Le même phénomène à deux phonons est responsable d'un décalage en fréquence avec la température. Les deux figures présentent des spectres centrés sur la raie I = 0 à 10 K, et le décalage en fréquence est estimé par rapport à cette position pour chaque température. L'évolution des largeurs Γ et décalages en fréquence ν dans les deux échantillons est présentée en Figure III.8.
Ces deux grandeurs peuvent être exprimées par les équations suivantes [110], avec $\Theta_D = 420$ K la température de Debye dans le YSO [98] :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \alpha * \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^7 * \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2}\,\mathrm{d}x \tag{III.2}$$

$$\nu(T) = \nu_0 + \bar{\alpha} * \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 * \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1}\,\mathrm{d}x \tag{III.3}$$

L'évolution en T^7 de la largeur traduit le fait que la composante déphasage des interactions Raman est responsable de l'élargissement. Pour les deux dopages, le comportement des deux grandeurs peut être ajusté aux équations avec la même température de Debye. Γ_0 et ν_0 sont cohérents avec la valeur à 10 K, $\bar{\alpha}_{2ppm} = 2.513\times10^3$ GHz, $\bar{\alpha}_{10ppm} = 2.409\times10^3$ GHz, $\alpha_{2ppm} = 9.304\times10^3$ GHz, et $\alpha_{10ppm} = 10.26\times10^3$ GHz. Ces valeurs nous permettent de conclure que le

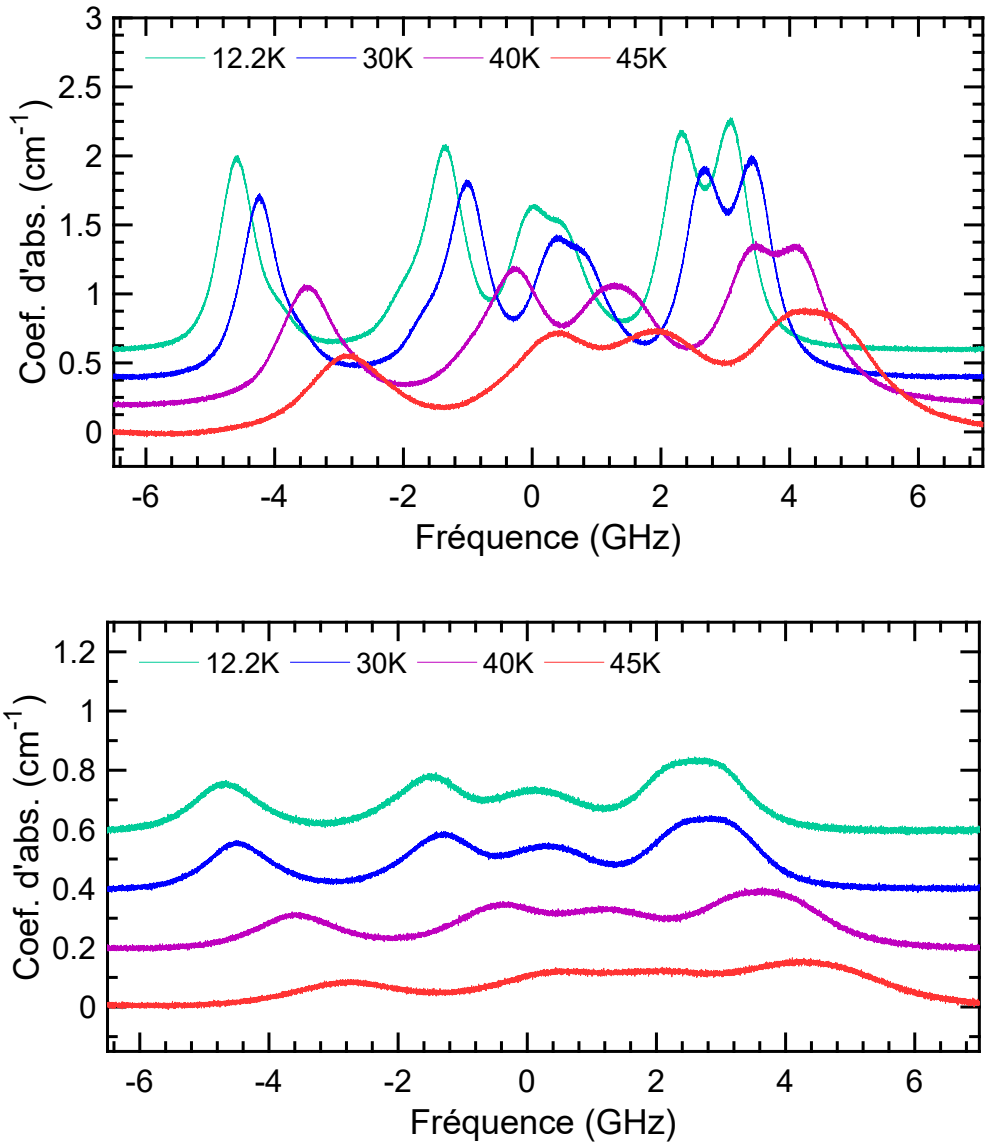


FIGURE III.7 – Spectres d'absorption des échantillons dopés à 10 (haut) et 2 ppm (bas) à quatre températures différentes. Les spectres sont centrés sur la raie des isotopes à spin nul, et sont décalés verticalement pour plus de lisibilité.

comportement en température des deux échantillons est similaire, et qu'ils interagissent donc de la même manière avec les phonons. Le plateau visible pour Γ à $T < 35$ K indique quant à lui que la largeur est stable à faible température, et qu'une mauvaise thermalisation de l'échantillon n'a pas pu causer la différence de largeur inhomogène à 10 K.

III.2.4.2 Impuretés dans les cristaux

En observant la Figure III.8, il est également important de remarquer que les deux échantillons sont décalés l'un de l'autre en fréquence, d'environ 850 MHz. Cet écart pourrait trouver son origine dans des défauts ponctuels dans la matrice, et plus précisément des impuretés chargées ou non, potentiellement introduites lors de la croissance ou présentes dans les produits de départ. Les principales pollutions possibles sont listées ci-dessous :

— Impuretés dans les précurseurs : autres terres rares, calcium, ...

— Broyeur planétaire : corindon Al_2O_3, contamination des charges précédentes
— Mortiers : des éclats de silicates peuvent se mélanger à la charge
— Réfractaires en zircone (Zr, Si (4000), Ca (31000), Mg (4000), Fe (1000), Al (4000), Ti

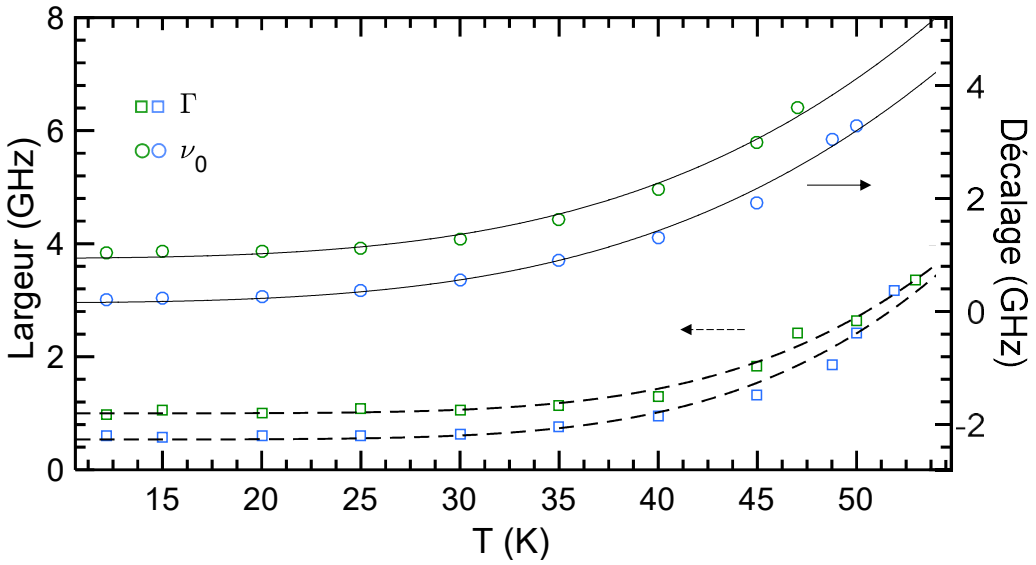


FIGURE III.8 – Comportement en température de ^{171}Yb:YSO dopé à 10 ppm (bleu) et 2 ppm (vert). Les carrés représentent la largeur Γ de la raie, et l'ajustement à l'équation (III.2) est en trait discontinu (échelle de gauche). Les cercles représentent le décalage en fréquence, et l'ajustement à l'équation (III.3) est en trait plein (échelle de droite).

Pour déterminer si l'élargissement inhomogène observé est engendré par des impuretés, nous avons fait analyser les échantillons dopés à 10 et à 2 ppm par la société EAG Eurofins. La technique utilisée est la spectrométrie de masse par décharge luminescente, ou GD-MS (pour Glow Discharge Mass Spectrometry), qui analyse la composition d'un matériau après ablation par un plasma. La sensibilité peut atteindre le ppb suivant la résolution de l'appareil. Une sélection d'éléments détectés est donnée dans la Table III.2, et les résultats détaillés pour les deux échantillons se trouvent en Annexe, avec les certificats d'analyse des lots de précurseurs. À l'exception de l'ion Mg^{2+}, les ions Li^{+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, et Mo^{6+}, sont en quantité comparable dans les deux échantillons. Ces ions non trivalents peuvent, selon leur site d'insertion dans le cristal, influer sur le nombre de lacunes en oxygène. Ils sont cependant présents dans le cristal à hauteur de quelques ppm au maximum. Dans la littérature, les quantités d'impuretés sont en effet généralement faibles dans le cas de croissances Czochralski, comme ont pu le confirmer différentes techniques d'analyses.

Par exemple, des pollutions en ions Cr^{3+},Cr^{4+}, et Ni^{2+} ont été identifiées dans des cristaux de YSO dopés à l'erbium et à l'europium [242] par spectroscopie de modes de galerie (Whispering gallery modes). L'exploitation des spectres donne une concentration de 4.5×10^{15} cm^{-3} soit une centaine de ppb. Les ions phosphore et molybdène ont également déjà été rencontrés dans la matrice YSO, et étudiés par RPE après irradiation pour étudier la formation de complexes avec des lacunes d'oxygène [243], mais restent en très faibles quantités, comme dans notre cas. L'ion trivalent gadolinium, qui a également été étudié pour sa capacité à réduire le nombre de

lacunes d'oxygène [244], est en très faible quantité dans nos deux échantillons, et n'est donc pas responsable d'une variation de la largeur inhomogène.

Pour les ions lithium, magnesium, calcium, fer, et cuivre, la quantité déterminée par l'analyse peut difficilement être à l'origine d'un changement dans l'environnement des terres rares dans le cristal. Même pour le magnésium qui est à 21 ppm dans l'échantillon dopé à 2 ppm (contre 0.66), l'écart avec le 10 ppm ne peut pas être responsable de l'élargissement inhomogène observé. Dans la littérature, ce sont généralement des co-dopages à hauteur du dixième de %, qui sont employés, pour avoir des effets significatifs sur les propriétés des matériaux. Le magnésium ou le calcium n'ont par exemple une influence sur la tension de surface pendant la croissance que s'ils sont ajoutés à hauteur de 0.1% [70, 245].

D'autres éléments d'intérêt, notamment métalliques ont été analysés, de part leur possible provenance du matériel de croissance. Ici encore les quantités détectées sont tout au plus de l'ordre du ppm. Même l'iridium n'est pas détecté ici, comme il avait pu l'être par RPE dans certains cristaux de LSO tirés par la méthode Czochralski [246]. La pollution par l'Ir reste donc majoritairement en surface du cristal, et est vaporisée lors d'un recuit sous air après la croissance.

À la lumière de ces très faibles quantités en impuretés, ce ne sont donc probablement pas celles-ci qui sont à l'origine de l'élargissement inexpliqué de largeur inhomogène optique.

Élément	2 ppm	10 ppm
Li	0.12	<0.01
Mg	21	0.66
Al	1.1	0.72
P	1.0	0.09
S	0.18	0.13
Cl	0.10	0.08
K	0.29	0.27
Ca	1.8	2.0
Cr	0.12	0.02
Fe	1.9	0.07
Ni	<0.05	<0.05
Cu	<0.05	<0.05
Zr	0.21	0.16
Mo	<0.5	<0.5
Gd	<0.05	0.46
Ir	<0.05	<0.05

TABLE III.2 – Analyse GD-MS des échantillons dopés à 2 et 10 ppm de ^{171}Yb:YSO. Les quantités sont données en ppmw.

III.2.4.3 Défauts étendus

Si les défauts ponctuels ne sont pas à l'origine de l'élargissement de Γ_{inh}, une autre piste à explorer concerne les contraintes dans le cristal. Au niveau macroscopique, leur identification peut être menée en plaçant l'échantillon entre polariseurs croisés. En effet, si des contraintes sont présentes dans le matériau, l'indice va varier localement, et l'extinction de la lumière visible notamment selon D1 ou D2 ne sera plus uniforme. Des clichés pris en transmission à l'aide d'un microscope optique Keyence sont visibles en Figure III.9. Il apparaît sur la photo de gauche que les cristaux, ici dopés à 2 ppm, sont parfaitement uniformes, sans variation d'indice, et que la lumière est bien éteinte grâce au cristal tourné à 45°. Même sur un coin (photo de droite),

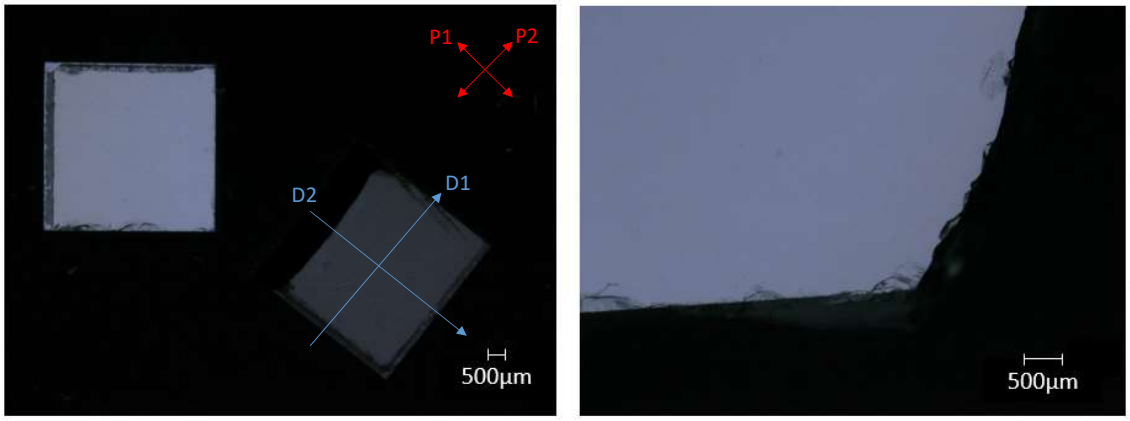


FIGURE III.9 – Clichés en transmission entre polariseurs croisés P1 et P2, d'échantillons dopés à 2 ppm, pris en microscope optique. Les directions D1 et D2 sont données sur l'échantillon "éteint". La photo de droite représente le coin d'un des cristaux, où les contraintes sont potentiellement plus élevées.

où des contraintes plus fortes sont exercées sur le cristal lors de la mise en forme, la qualité cristalline macroscopique reste élevée. Cela est le cas pour tous les échantillons de ^{171}Yb:YSO évoqués dans ce manuscrit, même pour ceux présentant les Γ_{inh} les plus élevées.

Pour explorer ces contraintes de manière plus quantitative et à un niveau microscopique, la largeur inhomogène a été mesurée dans plusieurs parties de la boule dopée à 2 ppm. Un échantillon a été découpé dans le pied de la boule, pour évaluer à quel point la fin de la croissance engendre un élargissement inhomogène, déjà soupçonné pour l'échantillon fait sous 0.2% d'oxygène. Dans une tranche du milieu de boule, la largeur inhomogène a également été mesurée à différentes distances du centre de la section. En effet, lors de la phase d'affinage, les défauts de type dislocation sont rejetés en périphérie de la boule, et c'est donc dans cette zone qu'il est susceptible d'en trouver des résidus. Le résultat de cette exploration est présenté en Figure III.10. Le dégradé de vert indique la distance radiale par rapport au centre de la boule, une couleur plus claire signifiant la proximité avec la périphérie du cristal. L'homogénéité de la boule peut être constatée, avec des largeurs plutôt constantes. Ici, l'incertitude sur la largeur inhomogène est de 0.05 GHz. La valeur en fin de boule est cohérente avec celle obtenue lors de la croissance sous oxygène, mais reste en dessous de la valeur obtenue pour l'échantillon dopé à 5 ppm (1.3 GHz). Cela indique que des défauts microscopiques sont présents dans cette zone du cristal. Au cœur du cristal dopé à 2 ppm, Γ_{inh} augmente lorsque la zone interrogée s'approche du bord de la tranche, ce qui est cohérent avec une densité de défauts étendus plus élevée.

Dans le but de vérifier l'hypothèse que les dislocations sont à l'origine des variations au sein des raies inhomogènes, leur forme a été étudiée pour différents échantillons. En effet, l'influence de défauts sur les transitions peut se traduire par un élargissement gaussien ou lorentzien. Dans le premier cas, le défaut en question est une dislocation. L'autre cas correspond à des défauts ponctuels : des impuretés, mais aussi les dopants eux-même. L'élargissement lorentzien est cependant valable pour une faible densité de défauts, il devient gaussien lorsque la moitié des sites d'intérêt sont occupés par des défauts [247, 248]. Dans des cas intermédiaires, une fonction pseudo-Voigt peut être utilisée. Par exemple, dans l'étude de Γ_{inh} en fonction de la concentration en ion europium dans YSO, la variation est linéaire, ce qui est attendu pour des concentrations plutôt élevées (200 ppm à 7%), et la largeur inhomogène est de forme lorentzienne, ce qui

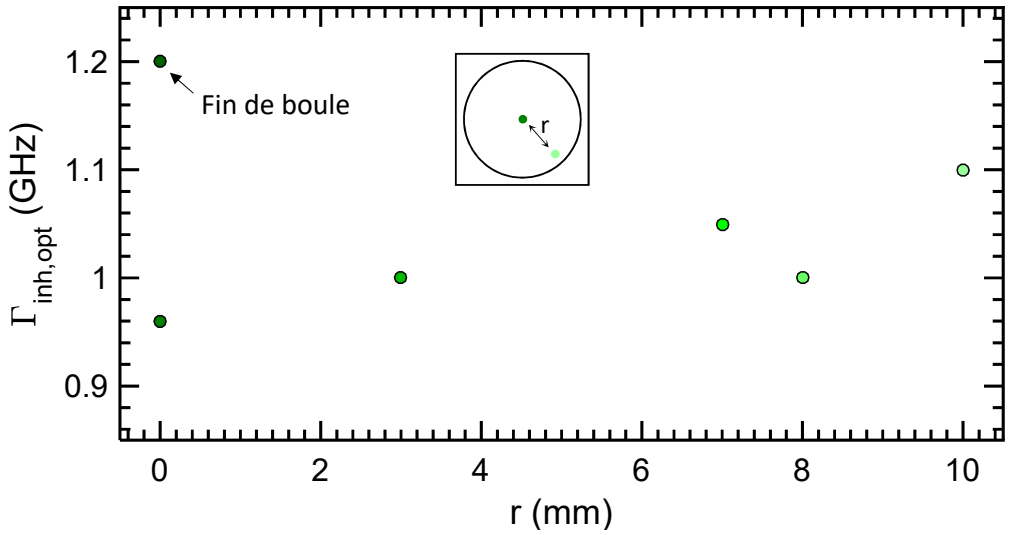


FIGURE III.10 – Homogénéité de la boule de ^{171}Yb:YSO dopée à 2 ppm en terme de largeur inhomogène. L'abscisse représente la distance de la zone mesurée par rapport au centre de la tranche.

est cohérent avec des défauts ponctuels dans la maille (ici des ions Eu^{3+}). Pour étudier nos échantillons, le profil en absorption a été simulé avec des transitions gaussiennes et lorentziennes, comme il est visible pour les cristaux dopés à 10 et 5 ppm dans la Figure III.11, qui ont les largeurs inhomogènes les plus différentes. Pour l'échantillon le plus dopé (en bleu), l'ajustement

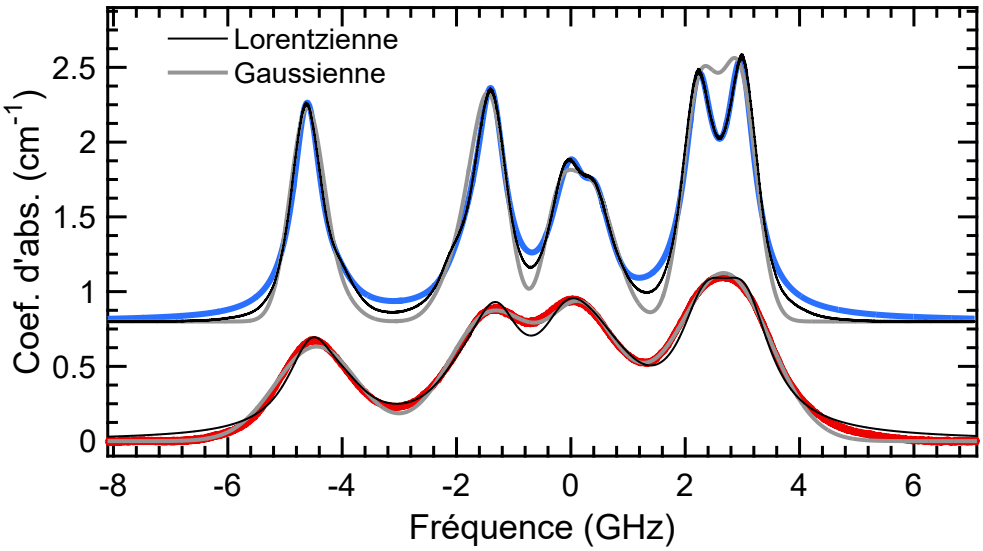


FIGURE III.11 – Ajustement de fonctions gaussiennes et lorentziennes au spectre d'absorption des échantillons dopés à 10 et 5 ppm.

lorentzien en noir décrit mieux le spectre, notamment pour les transitions 2g3e et 1g4e aux fréquences les plus élevées, entre + 2 et + 4 GHz. Au contraire pour l'échantillon à 5 ppm (en rouge), c'est bien le profil gaussien en gris qui s'adapte le mieux à l'absorption. Pour comparer quantitativement la contribution de chaque fonction, un profil pseudo-Voigt $p\mathcal{V}$ a été utilisé pour décrire les spectres, c'est-à-dire une combinaison linéaire d'une lorentzienne $\mathcal{L}$ et d'une

gaussienne $\mathcal{G}$, selon l'équation suivante :

$$\mathcal{L}(x) = \frac{2A_{\mathcal{L}}}{\pi} * \frac{\Gamma_{\mathcal{L}}}{(x-x_0)^2 + \Gamma_{\mathcal{L}}^2} \quad \mathcal{G}(x) = A_{\mathcal{G}} * e^{\frac{-(x-x_0)^2}{2\Gamma_{\mathcal{G}}}}$$

$$p\mathcal{V}(x) = A_{p\mathcal{V}} * [\mu\mathcal{L}(x) + (1-\mu)\mathcal{G}(x)]$$

Les trois échantillons à divers dopages sont simulés grâce à cette fonction, en laissant μ, les amplitudes et les largeurs à mi-hauteur en paramètres libres. La Figure III.12 permet d'observer l'ajustement au spectre, avec un zoom sur la transition isolée 4g1e et la transition plus faible 3g1e. Les absorptions sont parfaitement décrites par la fonction pseudo-Voigt, et les coefficients μ associés sont rassemblés dans la Table III.3.

Échantillon	Γ_{inh} (GHz)	μ	Commentaires
10 ppm	0.56	0.47	-
5 ppm	1.3	0.12	Four différent (n°2)
2 ppm	0.96	0.35	-
2 ppm + 0.2% PO_2	1.2	0.12	Fin de la boule
2 ppm + 0.4% PO_2	1.05	0.17	-
2 ppm + 0.7% PO_2	1.1	0.2	-

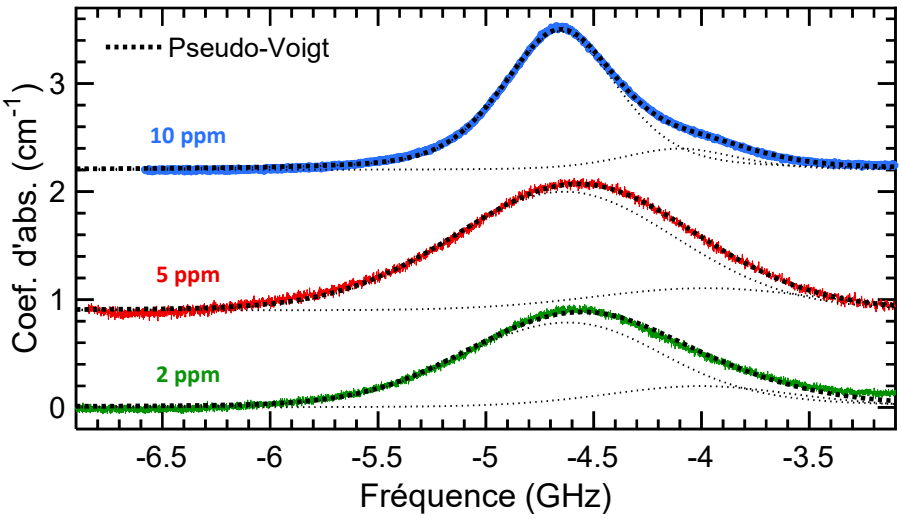


FIGURE III.12 – Ajustement de fonctions pseudo-Voigts aux deux transitions isolées de plus basse fréquence pour les échantillons dopés à 10, 5, et 2 ppm. Les deux transitions simulées sont en pointillés gris, et leur somme en pointillés noirs. Les deux courbes correspondant aux cristaux moins dopés ont été multipliées par 5 pour plus de visibilité.

Lorsque le coefficient μ est plus élevé, cela signifie que la transition est mieux décrite par un profil lorentzien. Il apparaît que les deux échantillons moins dopés sont mieux décrits par une

fonction gaussienne que celui dopé à 10 ppm. Pour le cristal dopé à 5 ppm, qui possède la plus grande largeur inhomogène, le coefficient μ est clairement plus faible. De même, pour les échantillons réalisés sous oxygène, dont la croissance s'est réalisée de manière bien plus instable, le profil est également plutôt gaussien. Il est à noter que pour l'échantillon le plus dopé, μ n'est pas égal à 1 car l'ajustement n'a été fait que sur les deux transitions les plus basses en fréquence. Un biais réside donc dans le fait que la partie droite de la figure est ajustée comme si les spectres revenaient à 0, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Il semble donc qu'il y ait une corrélation entre la forme de raie et la largeur inhomogène. La Figure III.13 nous confirme que pour l'ensemble des échantillons étudiés dans ce Chapitre, la valeur de Γ_{inh} est bel et bien reliée à la forme de raie, traduite par le coefficient μ. Un ajustement linéaire est tracé pour guider le regard. Cette étude nous aiguille donc vers la possibilité d'avoir une origine de l'élargissement inhomogène dans la présence de défauts étendus de type dislocations.

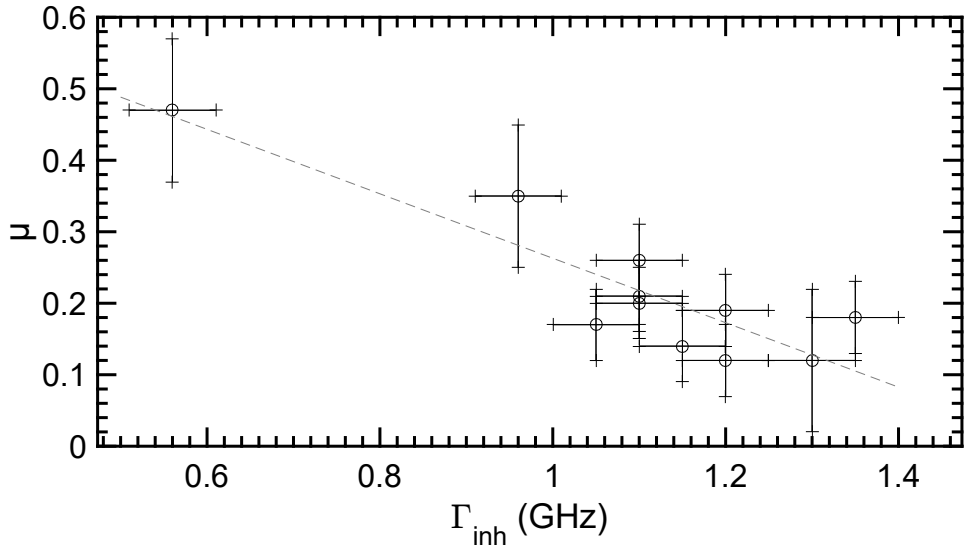


FIGURE III.13 – Coefficient μ en fonction de la largeur inhomogène optique pour l'ensemble des échantillons étudiés dans le Chapitre (étude du dopage, de l'atmosphère de croissance, et de l'homogénéité de la boule).

III.2.4.4 Mise en évidence des dislocations

Une des voies permettant de visualiser les dislocations dans les monocristaux est l'attaque chimique acide. Les échantillons sont coupés puis polis dans la direction d'intérêt, puis sont placés dans les conditions acides sélectionnées. YSO est assez difficile à attaquer, en témoignent les conditions extrêmes de nettoyage des creusets après croissance (acide phosphorique à chaud pendant des semaines). La littérature ne propose donc pas beaucoup d'études sur l'attaque chimique de ce cristal. Il a néanmoins été proposé de placer des cristaux de YSO pendant 20h à température ambiante dans de l'acide chlorhydrique, puis de les nettoyer à l'eau distillée [249]. L'observation des défauts se fait alors par microscope optique ou par SEM. Les piqûres correspondant aux dislocations peuvent varier de forme entre les différentes faces cristallines (losange pour (010) et quadrilatère pour (101)). Après avoir essayé plusieurs conditions acides, des figures d'attaque ont pu être mises en évidence dans le HCl après trempe à température ambiante pendant 2 jours. L'observation de l'attaque se fait par microscope optique, et des clichés capturés selon l'axe $\vec{b}$ sont visibles en Figure III.14. La taille des piqûres augmente avec le temps passé dans l'acide : les clichés correspondent ici à un échantillon attaqué pendant 3 jours, et dont les piqûres plus étendues sont plus faciles à observer. La géométrie des piqûres selon $\vec{b}$ n'est pas un losange mais une figure à 6 côtés. Cette différence avec les losanges observés

dans [249] tient sûrement à une désorientation minime. À noter que les piqûres observées dans cette référence sont de dimensions plus élevées que dans nos cristaux (un peu plus de 100 μm^2 contre environ 15 μm^2 en moyenne), ce qui pourrait être le signe d'une qualité cristalline moindre. La figure d'attaque présente une répétition des faces deux à deux, avec des angles constants entre toutes les piqûres, et tous les échantillons. Cela correspond bien à l'axe de symétrie C_2 confondu avec l'axe $\vec{b}$ dans YSO, ce qui nous encourage à penser que ces piqûres sont bel et bien reliées à des dislocations. De plus, les figures d'attaque selon D1 et D2 ne respectent pas cet axe C_2, ce qui est cohérent avec la plus basse symétrie dans ces plans. La Figure III.14 présente également des piqûres de dislocation à 6 côtés mises en évidence dans le β-Ga_2O_3 selon l'axe $\vec{b}$ [250], un cristal monoclinique présentant un axe C_2 confondu avec la direction (010), comme dans le cas d'YSO. Les angles entre les différentes faces y sont de 160, 120, et 80°, ce qui est en accord avec les mesures faites sur les piqûres dans le YSO.

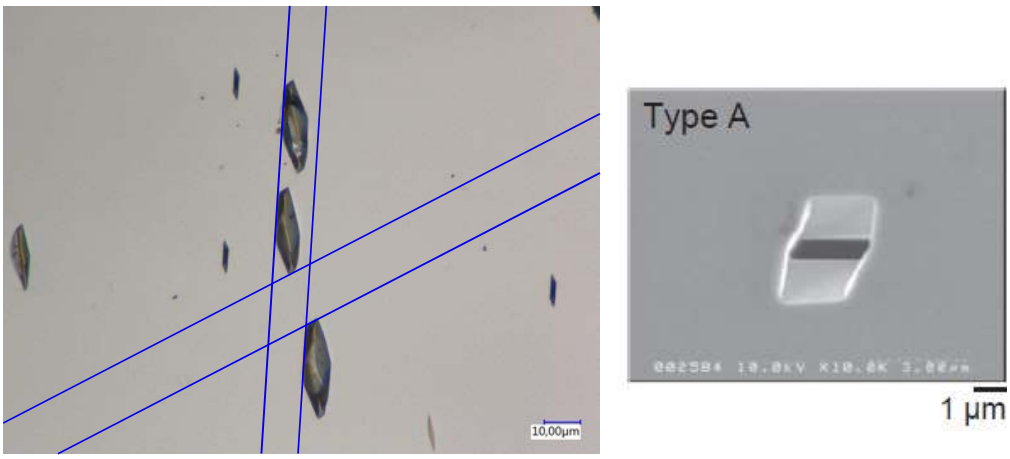


FIGURE III.14 – Piqûres observées après attaque acide à la surface d'un cristal de ^{171}Yb:YSO dopé à 5 ppm selon l'axe $\vec{b}$ (cliché de gauche). Les angles entre les faces sont d'environ 160, 120, et 80° pour toutes les figures d'attaque, et les lignes bleues permettent d'apprécier la parallélisme des faces. Les figures d'attaque obtenues selon (010) dans le β-Ga_2O_3 (cliché de droite) présentent les mêmes angles [250].

Les échantillons de ^{171}Yb:YSO attaqués, ainsi que la partie de la boule dont ils sont extraits, sont les suivants :

- 10 ppm : cœur, poli selon $\vec{b}$
- 5 ppm : cœur, poli selon $\vec{b}$
- 2 ppm : cœur, poli selon $\vec{b}$
- 2 ppm : bord du cristal, poli selon $\vec{b}$
- 2 ppm : échantillon long, poli toutes faces

Pour comparer les échantillons entre eux, une densité de dislocations a été calculée. Les résultats sont donnés dans la Table III.4.

La densité dans l'échantillon le plus dopé est la plus faible, ce qui est cohérent avec une largeur inhomogène plus étroite et un profil plus lorentzien. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène repose sur le profil des boules tirées. En effet, lors de la croissance de l'échantillon dopé à 10 ppm, l'affinage avait été plus long que pendant les autres croissances, ce qui a pu favoriser l'élimination des dislocations. Les deux autres densités de cœur pour les échantillons moins dopés semblent suivre les valeurs de Γ_{inh}, avec l'échantillon dopé à 5 ppm présentant plus de dislocations que celui à 2 ppm.

Échantillon	10 ppm	5 ppm	2 ppm (cœur)	2 ppm (bord)
Densité (dislocation/cm^{-2})	1.6×10^4	2.7×10^4	2.5×10^4	23×10^4
Γ_{inh} (GHz)	0.56	1.3	0.96	≈1.2

TABLE III.4 – Densité de dislocations selon l'axe $\vec{b}$ mises en lumières après attaque chimique de différents échantillons de ^{171}Yb:YSO. Les largeurs inhomogènes sont rappelées pour comparaison. La valeur pour le bord du cristal dopé à 2 ppm est donnée en indication seulement, car l'échantillon attaqué n'est pas celui dans lequel avait été faite l'étude sur l'homogénéité de Γ_{inh} dans la boule.

Dans le cas de l'échantillon long, dont le plus grand côté est perpendiculaire à D2, il a été possible de déterminer une densité selon $\vec{b}$ dans plusieurs zones des 18 mm du cristal, dont les valeurs sont visibles en Figure III.15. Ce cristal présente les dimensions suivantes : 3 mm selon $\vec{b}$, 4 mm selon D1, et 18 mm selon D2. La boule ayant un diamètre d'environ 22 mm, les faces perpendiculaires à D2 sont très proches de la périphérie du cristal. Les dislocations sont au nombre d'environ 2.5×10^4 au centre de l'échantillon, et sont multipliées par 10 au bord du cristal. Ces valeurs sont cohérentes avec les densités calculées dans les échantillons plus petits. Cela illustre bien la variation radiale de qualité cristalline, ce qui a pu être étudié par attaque acide dans d'autres cristaux élaborés par la méthode Czochralski, par exemple dans le YAG [251]. Cela a pu être la cause d'élargissements inhomogènes jusqu'à 0.2 GHz dans la boule dopée à hauteur de 2 ppm, voir Figure III.10. Selon les deux autres directions, les piqûres sont constituées de 5 côtés selon D1, mais sont de faible taille, ce qui peut indiquer qu'il est plus difficile d'attaquer le cristal selon cette direction. Concernant D2, les faces ont été taillées en périphérie du cristal, et présentent donc beaucoup de figures d'attaque, en forme de "V" déformé. Les deux directions D1 et D2 ne sont pas confondues avec un quelconque axe de symétrie, ce qui explique les formes moins ordonnées des piqûres observées. Selon $\vec{b}$, c'est donc bien l'axe C_2 qui semble donner la forme régulière aux piqûres.
Dans l'échantillon dopé à 2 ppm, le bord du cristal présente des densités de dislocation de l'ordre de 10^5/cm^{-2}, et une largeur inhomogène d'environ 1.2 GHz (mesure réalisée dans un autre échantillon). Il ne semble alors pas cohérent que l'échantillon dopé à 5 ppm, avec seulement 2.7×10^4, ait une largeur inhomogène de 1.3 GHz. Il est alors important de remarquer que l'échantillon dopé à 5 ppm est le seul à présenter des profils en forme de comète en association avec les piqûres de dislocation, comme il est visible en Figure III.16.

Ces galeries irisées, apparaissant en profondeur du trou causé par l'attaque, sont présentes dans tous les échantillons extraits de la boule dopée à 5 ppm, et sont visibles jusqu'à 40 μm en dessous de la surface. À noter que ce cristal est le seul à avoir été élaboré dans un four différent. Ces structures ne sont pas visibles avant attaque, et le faisceau laser ne diffuse pas plus que dans les autres échantillons, ce qui semble exclure leur association à des bulles de gaz. La largeur inhomogène plus importante dans cet échantillon pourrait néanmoins trouver son origine dans ce phénomène. Γ_{inh} serait alors une combinaison d'une largeur intrinsèque due aux impuretés résiduelles en concentrations supérieures au dopage en ytterbium, ainsi qu'au dopage, et de composantes additionnelles dues aux dislocations, comme le confirme la largeur inhomogène décrite partiellement par une gaussienne, et à ces défauts non identifiés.

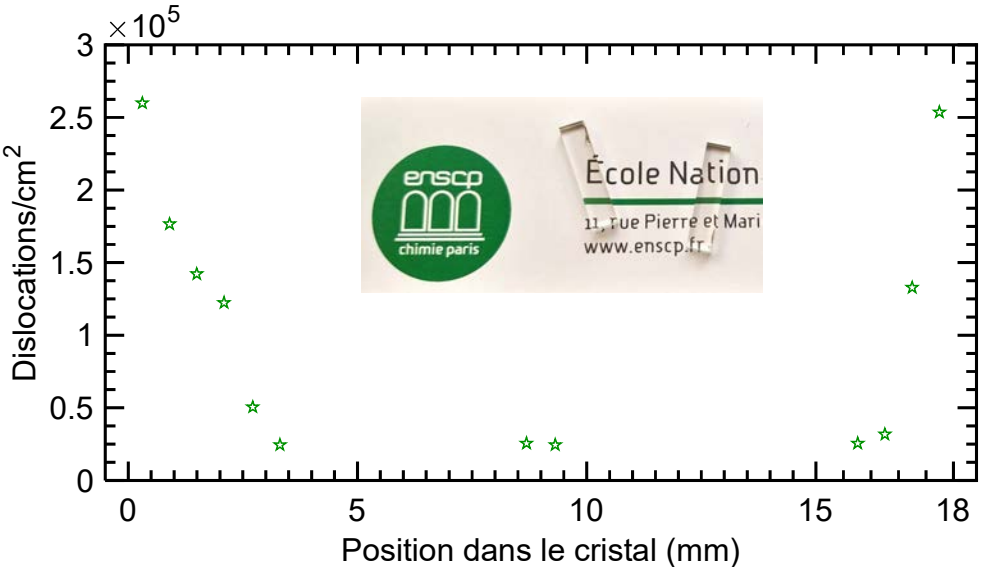


FIGURE III.15 – Variation de la densité de dislocations le long de la face perpendiculaire à $\vec{b}$ dans l'échantillon long dopé à 2 ppm présenté en insert.

FIGURE III.16 – Piqûres observées après attaque acide à la surface d'un cristal de ^{171}Yb:YSO dopé à 5 ppm, et galeries associées. Toutes les piqûres de la surface ne présentent pas ce phénomène, qui n'est visible que dans l'échantillon dopé à 5 ppm.

III.3 Largeur inhomogène de spin

Le but de ces études sur la largeur inhomogène optique est d'optimiser le système ^{171}Yb:YSO pour les technologies quantiques. Le deuxième degré de liberté capital dans ces systèmes est la présence de transitions de spin, qui permettent d'accéder à des temps de vie de population et de cohérence très élevés. Pour exploiter ces propriétés, il est important de connaitre le système hyperfin, en terme de tenseur g, A, mais également de Δg. En effet, en déterminant les variations de ces grandeurs en fonction du champ et de l'orientation, il sera possible de prédire la configuration optimale à adopter pour minimiser les flip-flops ou encore maximiser la fréquence de Rabi. Ainsi, les échantillons de ^{171}Yb:YSO dopés à 10 et 2 ppm (sous 0 et 0.2% d'oxygène dans l'atmosphère de croissance) ont été étudiés par résonance paramagnétique électronique (RPE), en enregistrant la variation angulaire de leur signal à basse température. La détermination de la largeur des raies de spin était également motivée par l'envie de savoir si celle-ci allait suivre

les tendances de Γ_{inh}. Nous n'avons utilisé que de la RPE continue au cours de ces travaux, mais il est à noter que la RPE pulsée, comme outil pour adresser les niveaux de spin, peut être utilisée pour déterminer la cohérence de ces niveaux, le T_1 en fonction de la température, ou encore pour sonder la diffusion spectrale.

III.3.1 Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique permet de s'intéresser aux spins électroniques, à l'instar de la RMN (résonance magnétique nucléaire), qui permet d'interagir avec les spins nucléaires. La section suivante introduit les principes de la RPE continue. Pour plus de détails, voir les ouvrages de référence [85,252]. La mesure RPE se déroule de la manière suivante. L'échantillon est placé dans une cavité micro-onde de fréquence fixe (dans notre cas : bande X≈9.4 GHz), qui a pour but d'augmenter la résonance des spins lorsque leur fréquence correspond à celle de la cavité. L'ensemble est placé sous champ magnétique (électro-aimant contrôlé par le courant injecté dans la bobine). En général, les systèmes de terres rares relaxent très vite, et la mesure doit se faire à basse température. Une onde électromagnétique est générée, injectée puis réfléchie dans la cavité, et détectée de manière synchrone pour avoir une meilleure sensibilité, en introduisant un champ magnétique oscillant de l'ordre du Gauss. Le rapport signal/bruit est alors augmenté, et le signal détecté est proportionnel à la dérivée de l'absorption. La mesure consiste alors à balayer la cavité en champ jusqu'à ce qu'une transition de l'échantillon résonne avec la fréquence de la cavité, et absorbe l'onde, comme il est expliqué dans la Figure III.17. L'évolution des niveaux hyperfins de $^2F_{7/2}(0)$ des deux sites de $^{171}Yb^{3+}$ en fonction du champ magnétique selon l'axe D2 est tracée, et les quatre lignes noires délimitent les transitions autorisées ($\Delta m_I = 0$) résonantes avec la fréquence de la cavité (ici, l'éclatement Zeeman est bien supérieur à l'hyperfin). Les quatre lignes grises (deux paires de transitions à deux champs différents) correspondent à des transitions interdites ($\Delta m_I \neq 0$). Il est à noter que les deux sites spectroscopiques sont également dédoublés en deux sous-sites magnétiquement non équivalents, portant le total de raies à 8 pour chaque spectre, et rend l'exploitation des mesures RPE particulièrement difficile à faible signal. Dans le cas des terres rares, ce sont surtout les ions Kramers tels que l'ytterbium qui sont étudiés par RPE. En effet, leur électron non apparié peut être considéré comme un spin électronique effectif $S = 1/2$ (déduit du moment angulaire total $\mathbf{J}$). Dans le cas d'un isotope à spin nucléaire non nul, ici $I = 1/2$, l'hamiltonien pour un spin placé dans un champ statique $\mathbf{B}$ s'écrit de la manière suivante :

$$\mathcal{H}_{spin} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} - \mu_n g_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \tag{III.4}$$

où μ_B est le magnéton de Bohr électronique, μ_n le magnéton nucléaire, $\mathbf{S}$ et $\mathbf{I}$ les opérateurs de spin effectif électronique et de spin nucléaire, et g_n le facteur gyromagnétique nucléaire (ici $g_n = 0.9885$ pour $^{171}Yb^{3+}$). En considérant tout d'abord seulement l'interaction Zeeman électronique, et la valeur propre de $\mathbf{S_z}$ qui est le nombre quantique $m_S = \pm 1/2$, les solutions de l'Hamiltoniens pour un spin projeté selon un axe z arbitraire sont :

$$E_\pm = \mu_B g B \langle \pm\frac{1}{2}|\mathbf{S_z}|\pm\frac{1}{2}\rangle = \mp\frac{1}{2}\mu_B g B \tag{III.5}$$

Pour un isotope à spin nucléaire nul, l'écart en champ entre les deux raies à une fréquence de la cavité ν donnée est donc de $E_{cavité}/\mu_B g$ avec $E_{cavité} = h\nu$. Dans le cas de $^{171}Yb^{3+}$, cette valeur correspond à l'écart énergétique avant éclatement hyperfin. En pratique, à champ modéré (lorsque l'interaction hyperfine n'est plus une perturbation de l'interaction Zeeman électronique), les deux raies des isotopes à spin nul se trouvent à une position moyenne entre les raies de l'isotope 171, ce qui correspond sur la Figure III.17 à un pic RPE au milieu des deux pics bleus, et un pic entre les deux pics roses. Un schéma énergétique avec les différentes grandeurs est représenté en Figure III.18.

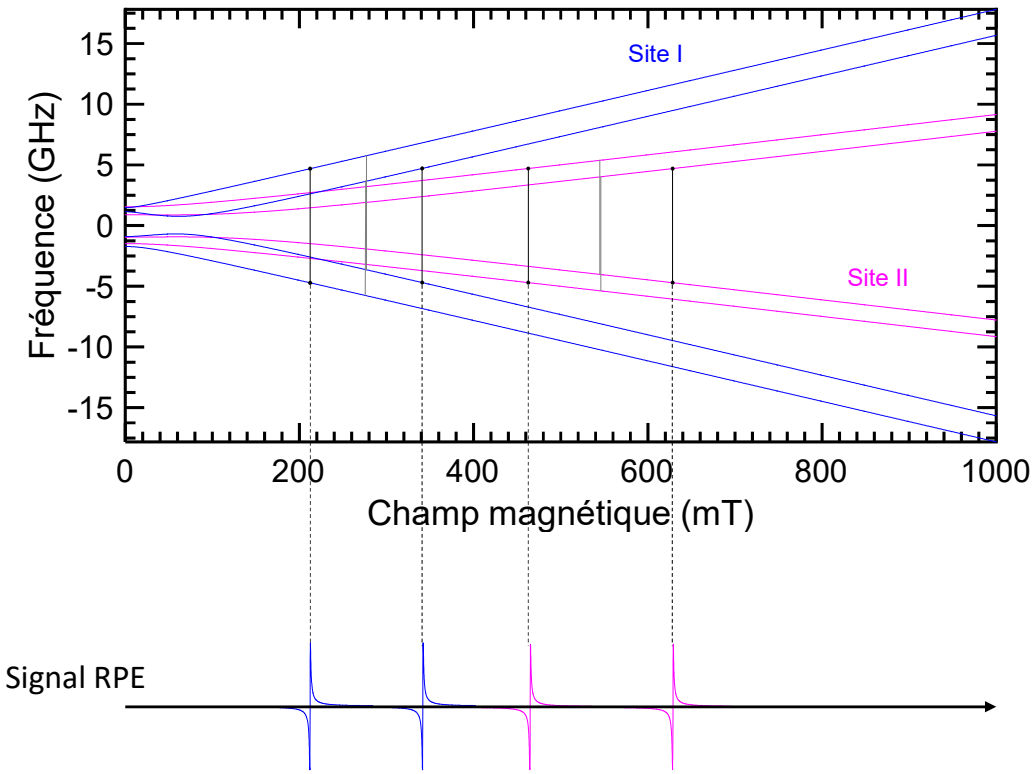


FIGURE III.17 – Diagramme énergétique du système ^{171}Yb:YSO au niveau fondamental dans les deux sites selon l'axe D2, en fonction du champ magnétique. La fréquence de la cavité est de 9.4 GHz, et les transitions résonantes autorisées sont signalées en noir, sinon en gris. Le spectre RPE correspondant est schématisé en dessous.

Soit B_1 et B_2 la position en champ de ces deux pics, avec $B_1 > B_2$, il est alors possible de définir un g_{eff} tel que :

$$E_{cavité} = g_{\text{eff}}\mu_B \left(\frac{B_1 + B_2}{2}\right) \tag{III.6}$$

En introduisant une largeur de raie ΔB, il est possible de déterminer, en dérivant l'expression précédente, la valeur Δg_{eff} :

$$\Delta g_{eff} = g_{eff} \left(\frac{\Delta B_1 + \Delta B_2}{B_1 + B_2}\right) \tag{III.7}$$

À partir des résultats ci-dessus et du schéma III.16, la valeur de A_{eff} peut également être déduite, divisée par la constante h pour obtenir une valeur homogène à une fréquence :

$$A_{\text{eff}}/2 = g_{\text{eff}}\mu_B|B1 - B2|/h \tag{III.8}$$

III.3.2 Comparaison entre les échantillons

L'étude des raies RPE en elles-mêmes est un outil intéressant. Dans un système homogène de spins, l'interaction entre spins voisins engendre un faible déphasage qui donne lieu à une

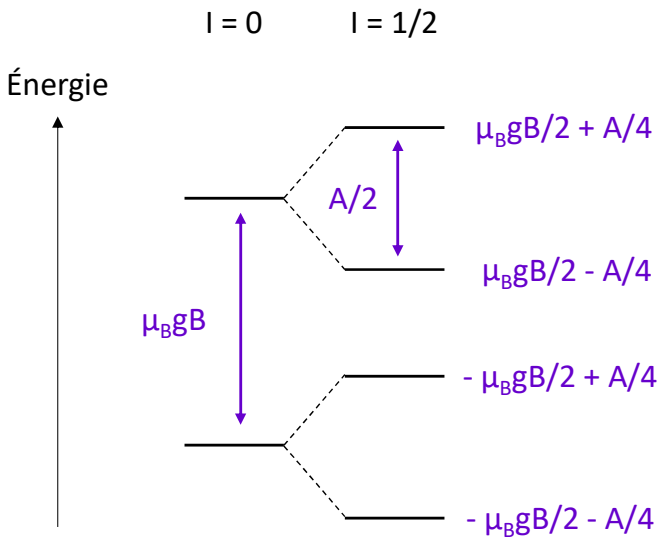


FIGURE III.18 – Schéma énergétique sous champ comprenant les éclatements relatifs aux différents termes de l'Hamiltonien de spin. L'échelle ne respecte pas le diagramme énergétique réel dans ^{171}Yb:YSO.

distribution de type lorentzienne de l'absorption. Cela correspond à un phénomène de relaxation pure. Dans la plupart des solides, la raie est plutôt gaussienne, ce qui peut trouver son origine dans le désordre de la maille, mais également dans des interactions entre dipôles, ou encore des interactions faibles non résolues avec d'autres centres, par exemple des spins naturellement contenus dans la matrice. Cette forme est un élargissement limite de la raie lorentzienne, et le plus souvent, l'expérience se rapproche d'une convolution des deux fonctions, comme en optique. Les raies obtenues pour trois échantillons dans le plan bD2, à +50° de D2, est visible en Figure III.19.

Les deux raies (correspondant chacune à un sous-site) d'une des deux transitions du site II sont visibles dans chaque cas, et les différences de position sont vraisemblablement dues à une désorientation des échantillons dans la cavité (dont la taille est de l'ordre du mm^3 dans les expériences RPE). Dans la figure en insert, des fonctions gaussiennes (en pointillés noirs) et lorentziennes (en trait continu gris) sont ajustées au signal du cristal réalisé sous oxygène. Comme il est le cas dans la grande majorité des solides, la forme de la raie est gaussienne. Les deux autres échantillons sont également mieux décrits par cette forme, et les largeurs de raie moyennes autour de 180 mT pour les échantillons à 10 ppm, 2ppm sans ou avec oxygène sont respectivement de 0.1377 mT (6.74 MHz), 0.1645 mT (8.05 MHz), et 0.1338 mT (7.11 MHz). Pour comparaison, dans le site I aux alentours de 320 mT, les largeurs de raie pour les échantillons à 10 ppm, 2ppm sans ou avec oxygène sont respectivement de 0.38 mT (10.9 MHz), 0.33 mT (10.2 MHz), et 0.13 mT (3.73 MHz). Les raies à plus faible champ sont plus fines, mais leur largeur s'approche de la limite de résolution de la mesure, qui est ici d'un peu moins de 3 MHz. Les largeurs estimées ici correspondent bien à $\Gamma_{inh,spin}$ et non pas $\Gamma_{h,spin}$. En effet, la largeur homogène a été estimée dans l'échantillon dopé à 10 ppm à environ 320 Hz sous champ magnétique nul [108].

Il n'y a donc pas de différence évidente entre les échantillons, comme il avait été observé en optique. Les largeurs inhomogènes dans les deux domaines de fréquence ne sont donc probablement pas sensibles aux mêmes défauts. La fonction purement gaussienne utilisée ici indique la présence de défauts étendus qui dominent largement dans tous les échantillons dans

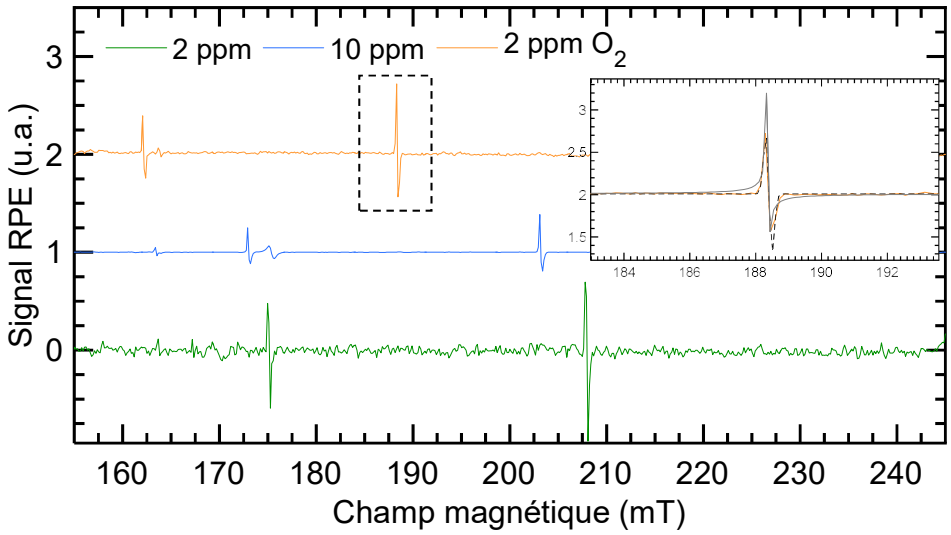


FIGURE III.19 – Zoom sur deux raies des sous-sites du site II dans le plan bD2, à +50° de D2, pour les échantillons dopés à 10 ppm et 2 ppm (avec et sans oxygène pendant la croissance). Les spectres sont décalés verticalement pour plus de visibilité. (Insert) Les raies du cristal élaboré sous oxygène sont comparées à une fonction gaussienne (noir pointillé) et une fonction lorentzienne (gris continu). La largeur obtenue dans le cas d'une description gaussienne est de 0.13 mT.

le domaine micro-onde, mais qui n'ont sûrement que peu d'effet en optique. Cela pourrait trouver une origine dans la différence de fonction d'onde électronique permettant de décrire les deux cas. De plus, la fonction d'onde de spin varie avec la direction du champ appliqué en raison de la symétrie basse dans YSO, ce qui peut aussi avoir une influence sur la largeur inhomogène de spin [253]. Il est néanmoins intéressant de comparer ces résultats avec des échantillons de YSO dopés à l'erbium à 50 ppm, qui présentent des largeurs de spin bien plus élevées (20 MHz à 130 mT) [253].

Dans notre cas, même si la mesure est limitée par la résolution de l'appareil à très faible champ, la différence avec la largeur homogène de spin à champ nul mesurée par écho de Hahn est très importante, avec $T_{2,spin} = 5$ ms dans le cas de l'échantillon dopé à 2 ppm (mesure réalisée par Moritz Businger à l'Université de Genève), soit 130 Hz, c'est-à-dire 4 ordres de grandeur de différence. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cet écart. Le désordre dans la maille peut être à l'origine d'un certain élargissement. La largeur des raies RPE ne concorde pas avec les mesures de $\Gamma_{inh,opt}$, pour lesquelles l'échantillon le plus dopé présente la raie la plus étroite, mais les transitions de spins n'ont pas la même sensibilité que les niveaux optiques, et peuvent donc se comporter différemment vis à vis de l'environnement. Même si elles ne sont pas à l'origine d'oscillations sur le déclin d'écho de spin (voir Chapitre 5), les interactions avec les spins de la matrice pourraient élargir les raies de l'ytterbium, la RPE étant une technique particulièrement sensible, et les transitions interrogées différentes. Enfin, les interactions entre ytterbium voisins pourraient aussi avoir un rôle dans l'élargissement inhomogène des signaux RPE.

III.3.3 Détermination des grandeurs g et $g\Delta g$

Pour déterminer toutes les valeurs du tenseur **g** défini dans l'équation (III.4), c'est-à-dire dans la base ($D1$,$D2$,$\vec{b}$), il est nécessaire d'enregistrer les spectres en effectuant une variation angulaire. Un exemple est donné en Figure III.20, où l'échantillon dopé à 2 ppm subit une rotation dans le plan $bD2$, à 10 K. Les 8 raies sont enregistrées tous les 10 degrés (points expérimentaux), et sont ici comparées à l'Hamiltonien de spin calculé grâce aux tenseurs déterminés dans [67],

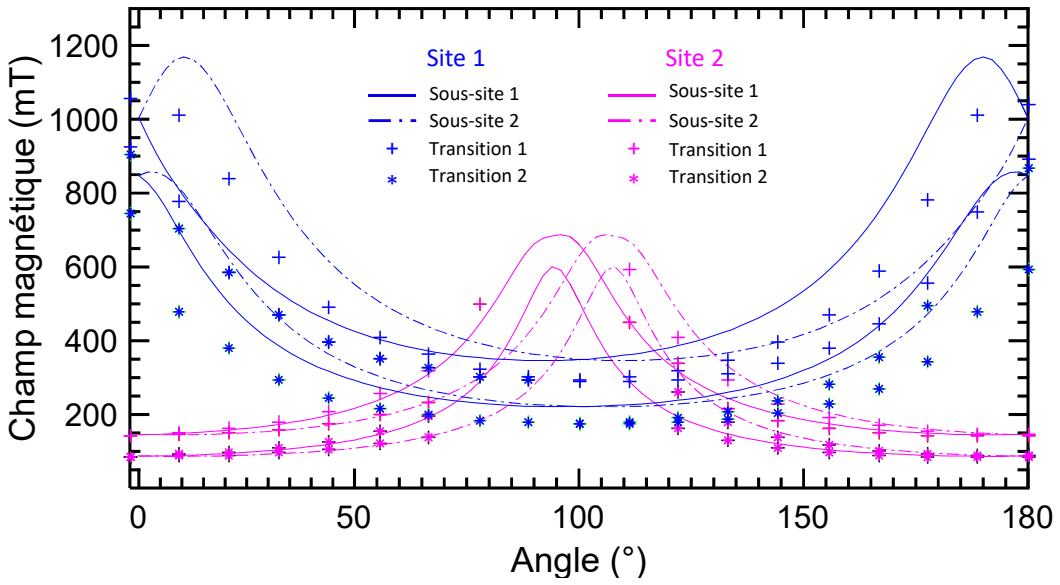


FIGURE III.20 – Variation angulaire des raies RPE dans le plan $\vec{b}D2$ de l'échantillon dopé à 2 ppm (points expérimentaux, + et $*$). Les simulations sont les courbes en trait plein et discontinu. L'angle est donné depuis $\vec{b}$, et les différents formalismes sont détaillés dans la légende.

en bon accord avec la simulation, et le site I semble plus sensible à la désorientation. Pour le reste du Chapitre, nous nous concentrerons sur le site II, qui est le plus souvent utilisé en optique en raison de son absorption plus élevée. Pour calculer les valeurs propres de g dans la base ($D1$,$D2$,$\vec{b}$) à partir des variations angulaires enregistrées, un formalisme mathématique doit être établi. En retenant seulement le premier terme de l'équation (III.4), il est possible de réécrire l'Hamiltonien dans un système d'axes arbitraires x, y, et z :

$$\mathcal{H}_{spin} = \mu_B \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{bmatrix} \tag{III.9}$$

Il est également possible de redéfinir le produit $\mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$ avec un champ effectif $\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} = g_{eff}\mathbf{B}/g_e$. Le moment angulaire de spin sera quantifié sur $\mathbf{B}_{eff}$, de sorte à ce que la différence d'énergie entre les deux niveaux de la transition interrogée soit :

$$\Delta E = \mu_B g_{\text{eff}} B \tag{III.10}$$

Pour calculer les éléments du tenseur $\mathbf{g}$, il faut calculer les éléments du vecteur $\mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$:

$$(\Delta E)^2 = \mu_B^2 g_{\text{eff}}^2 B^2 = \mu_B^2 (\mathbf{B} \cdot \mathbf{g}) \cdot (\mathbf{g} \cdot \mathbf{B}) = \mu_B^2 \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}^2 \cdot \mathbf{B} \tag{III.11}$$

où $\mathbf{g}^2$ est le produit de $\mathbf{g}$ et de sa transposée. Il est alors possible d'introduire des composantes l_x,l_y, et l_z telles que $\mathbf{B} = B\,[l_x l_y l_z]$. Il en suit alors les égalités suivantes :

$$g_{\text{eff}}^2 B^2 = B^2 \begin{bmatrix} l_x l_y l_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{yx} & g_{zx} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{zy} \\ g_{xz} & g_{yz} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \tag{III.12}$$

$$g^2_{\text{eff}} = [l_x l_y l_z] \begin{bmatrix} \mathbf{g}^2_{xx} & \mathbf{g}^2_{xy} & \mathbf{g}^2_{xz} \\ \mathbf{g}^2_{yx} & \mathbf{g}^2_{yy} & \mathbf{g}^2_{yz} \\ \mathbf{g}^2_{zx} & \mathbf{g}^2_{zy} & \mathbf{g}^2_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \tag{III.13}$$

Les éléments $\mathbf{g}^2_{ij}$ peuvent alors être directement déterminés grâce aux variations angulaires. Par exemple, dans le plan xz, en considérant θ l'angle entre $\mathbf{B}$ et l'axe z, les composantes l_x, l_y, et l_z sont égales à $\sin(\theta)$, 0, et $\cos(\theta)$ respectivement. En découle alors l'expression finale directement utilisable sur les points expérimentaux :

$$g^2_{\text{eff}} = \mathbf{g}^2_{xx} sin^2(\theta) + 2\mathbf{g}^2_{xz} sin(\theta)cos(\theta) + \mathbf{g}^2_{zz} cos^2(\theta) \tag{III.14}$$

Deux expressions similaires peuvent être obtenues dans les autres plans, ce qui permet d'obtenir l'ensemble des valeurs du tenseur $\mathbf{g}^2$, en sachant que $\mathbf{g}^2_{xy} = \mathbf{g}^2_{yx}$. En choisissant une base appropriée, il est alors possible de diagonaliser le tenseur pour en extraire ses valeurs propres.

Les variations angulaires de g^2_{eff} dans le site II de l'échantillon de ^{171}Yb:YSO dopé à 2 ppm sont données en Figure III.21. La position des raies est transformée en valeur de g_{eff} grâce à l'équation (III.10), puis un ajustement à ces points est réalisé selon la relation (III.14).

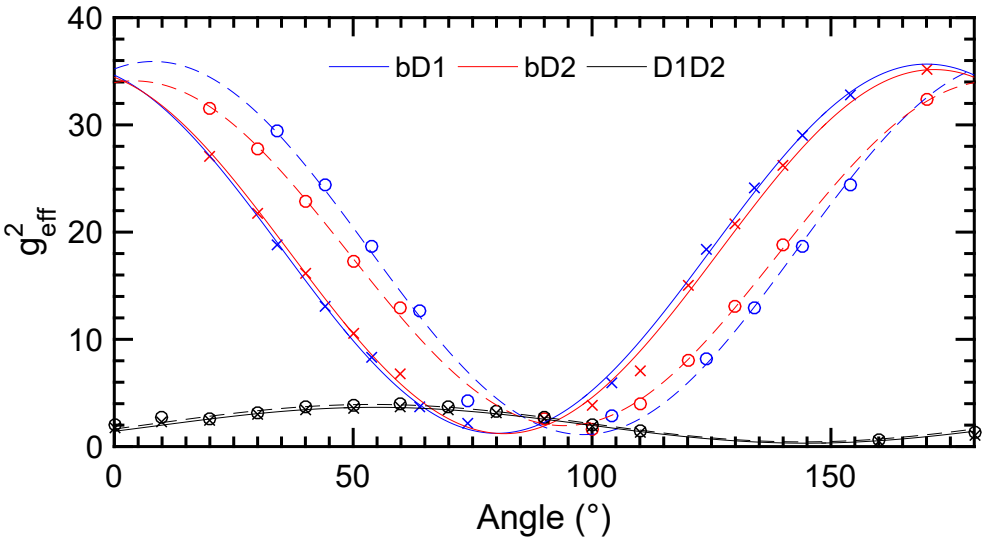


FIGURE III.21 – Variation angulaire de g^2_{eff} dans le site II de l'échantillon de ^{171}Yb:YSO dopé à 2 ppm. Le plan $bD1$ est signalé en bleu, $bD2$ en rouge, et $D1D2$ en noir. Pour chaque plan sont représentés le sous-site 1 (cercles) et le sous-site 2 (croix), ainsi que les ajustements permettant de déterminer g^2_{eff}. L'angle est donné depuis $\vec{b}$ pour les deux premiers plans, et depuis D1 pour $D1D2$.

L'ajustement est assez fidèle à l'expérience, et permet de déterminer les valeurs propres du tenseur g_{eff}, données en Table III.5. Ces valeurs sont cohérentes avec celles déterminées dans le cas de l'échantillon dopé à l'isotope I=0, avec $\approx$ 7 ppm de ^{171}Yb dans le cristal [106].

Il est également intéressant de comparer ces valeurs avec d'autres ions de terres rares dans YSO. Par exemple, l'erbium possède un tenseur g fortement anisotrope ($g_x = 0.55$, $g_y = 1.7$, et $g_z = 15.54$ [107]), dont une des valeurs très élevée assure une plus grande force de transition, et un meilleur couplage avec des cavités. Cependant, cela signifie que les transitions sont plus sensibles aux perturbations magnétiques, ce qui peut avoir des répercutions sur la cohérence. Une autre étude a établit ces mêmes valeurs pour l'ion Nd^{3+} ($g_x = 0.005$, $g_y = 1.99$, et $g_z = 3.83$ [254]). Avec des valeurs intermédiaires entre ces deux systèmes, les propriétés de l'ion ^{171}Yb permettent d'imaginer différentes applications, avec de potentiels couplages avec des

systèmes intégrés, qui seront présentés en Chapitre 6, ou de longs temps de cohérence à champ nul, qui seront explorés dans le Chapitre 5.

L'autre grandeur qui nous intéresse est Δg, qui est utile pour prédire les conditions dans lesquelles se placer pour des applications en technologies quantiques, comme il sera expliqué dans la section suivante. Le tenseur $\mathbf{\Delta g}$ ne peut pas être déterminé directement comme $\mathbf{g}$. Cependant, le produit $\mathbf{g\Delta g}$ peut être décrit par une équation de la même forme que (III.14) [253], avec des coefficients a', b', et c', tels que :

$$g_{\text{eff}}\Delta g_{\text{eff}} = a' sin^2(\theta) + 2b' sin(\theta)cos(\theta) + c' cos^2(\theta) \tag{III.15}$$

La largeur des raies ΔB est reliée à Δg_{eff} par la relation :

$$\Delta g_{\text{eff}} = 2h\nu_0 \frac{\Delta B_1 + \Delta B_2}{\mu_B (B_1 + B_2)^2} \tag{III.16}$$

Il est alors possible d'ajuster l'équation (III.15) aux points expérimentaux correspondant à $g_{\text{eff}}\Delta g_{\text{eff}}$. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans la Table III.5.

Échantillon	g_x	g_y	g_z	$g_x\Delta g_x$	$g_y\Delta g_y$	$g_z\Delta g_z$
2 ppm ^{171}Yb:YSO	0.38	1.35	6.04	-	4.30×10^{-3}	5.38×10^{-2}
50 ppm Yb:YSO	0.13	1.50	6.06			
30 ppm Nd:YSO	0.005	1.99	3.83			
50 ppm Er:YSO	0.55	1.70	15.5	5×10^{-3}	8×10^{-3}	2.1×10^{-2}

TABLE III.5 – Valeurs propres des tenseurs g_{eff} et $g_{\text{eff}}\Delta g_{\text{eff}}$ dans le niveau fondamental du site II de l'échantillon dopé à 2 ppm. Les valeurs dans le cas de l'échantillon dopé à 50 ppm en isotope I=0 sont données pour comparaison, et sont extraites de [106], ainsi que les valeurs obtenues pour Nd^{3+} [254] et Er^{3+} [107, 253].

Dans notre cas, l'ajustement ne suivait pas de manière satisfaisante les mesures dans une zone bien spécifique près de 0 (les valeurs de Δg_{eff} sont très faibles), ce qui fausse une des valeurs propres extraites. Dans cette zone, la valeur est négative, ce qui n'est pas possible ici. Nous suspectons que ce problème trouve son origine dans l'instabilité du contrôle de la température pendant les mesures. En effet, nous avons eu beaucoup de difficulté à réaliser les variations angulaires lors de certaines acquisitions, et le plan $D1D2$ présente par exemple des raies anormalement larges (largeurs doublées par rapport à des raies au même champ dans les autres plans). En harmonisant ces largeurs, un ajustement satisfaisant peut être obtenu, et une valeur de $g_x\Delta g_x = 1.4 \times 10^{-3}$ est obtenue.

Les deux autres valeurs diagonales du tenseur sont néanmoins obtenues avec un ajustement tout à fait satisfaisant ce qui nous permet de les comparer à d'autres systèmes. Dans un échantillon de Er:YSO dopé à 50 ppm, les valeurs varient entre 5 et 21 $\times 10^{-2}$, ce qui est comparable avec celles obtenues ici. Cela est cohérent avec les rayons ioniques très proches entre les deux ions, qui s'insèrent de manière similaire dans la matrice. Les valeurs pour l'ytterbium sont légèrement plus faibles, mais les valeurs de g_{eff} le sont aussi. Ceci explique probablement le comportement anormal de la grandeur $g_{\text{eff}}\Delta g_{\text{eff}}$ dans Er^{3+} et Er^{3+},Sc^{3+}:YSO. En effet, dans

certaines directions du champ magnétique, les données n'ont pas pu être décrites correctement par l'ajustement [253]. Cela a été attribué à des perturbations magnétiques créées par les ions erbium eux-même. L'absence de ce champ supplémentaire dans ^{171}Yb:YSO, ou tout du moins son intensité négligeable, est probablement due aux plus faibles valeurs de g_{eff}

III.3.4 Conditions optimales pour les applications en technologie quantique

Les flip-flops présentés au Chapitre 1 sont bien souvent un problème pour conserver des propriétés de cohérence longues. Comme il sera vu au Chapitre 5, la réduction de ceux-ci peut améliorer drastiquement les propriétés d'un système. Ces flip-flops sont minimisés lorsque la largeur inhomogène de spin est la plus élevée. En effet, si la différence de fréquence de transition entre les différents ions augmente, alors il sera plus difficile de relaxer entre eux car cela nécessite d'être résonnant. Une plus grande distribution des fréquences est donc souhaitable.

Dans le but de déterminer les conditions propices à de longs temps de vie des transitions et de cohérence, les valeurs de Δg_{eff} expérimentales ont été tracées pour les deux plans $\vec{b}D1$ et $\vec{b}D2$, et sont visibles en Figure III.22. Le rapport des ajustements donnant $g_{\text{eff}}\Delta g_{\text{eff}}$ et g_{eff} a été également tracé, pour faciliter la lecture. Il apparaît que les Δg_{eff} les plus élevés sont obtenus aux alentours de $\vec{b}$, avec une distribution plus large d'un facteur ≈5 par rapport aux deux autres axes. Dans le cas de $bD1$, le maximum n'est pas exactement confondu avec cet axe, ce qui est

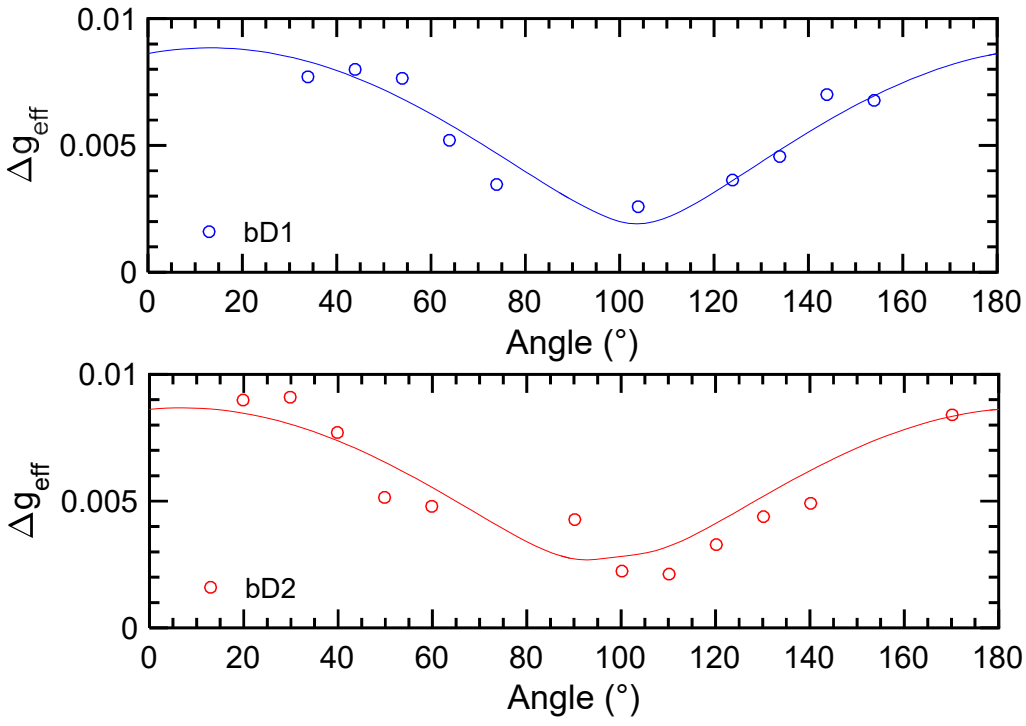


FIGURE III.22 – Δg_{eff} dans les plans $bD1$ et $bD2$ dans le sous-site 1 du site II de l'échantillon de ^{171}Yb:YSO dopé à 2 ppm. Les points expérimentaux sont représentés par des cercles, et sont comparés au rapport des deux valeurs extraites des ajustements $g_{\text{eff}}\Delta g_{\text{eff}}$ et g_{eff}. L'angle est donné depuis $\vec{b}$.

Lors de l'excitation cohérente des ions, la durée de l'impulsion t utilisée doit être inversement proportionnelle à la largeur de la transition pour adresser l'ensemble des émetteurs. La fréquence de Rabi Ω du système définit l'aire de l'impulsion requise par Ωt. Plus elle est élevée, moins

les ions auront besoin d'impulsions longues pour être contrôlés. Cela est surtout avantageux dans le cadre de protocoles de mémoire, où il est important de pouvoir faire changer le système d'état de manière rapide et polariser totalement les niveaux lors de l'initialisation par exemple. La fréquence de Rabi, qui sera déterminée dans le Chapitre 5 pour l'échantillon dopé à 2 ppm, est proportionnelle à g_{eff}. Une valeur de $\Delta g_{\text{eff}}/g_{\text{eff}}$ la plus faible possible est souhaitable, pour combiner des flip-flops faibles, ainsi qu'une fréquence de Rabi élevée. Le rapport expérimental des deux grandeurs est présenté en Figure III.23, ainsi que le rapport des ajustements donnant $g_{\text{eff}}\Delta g_{\text{eff}}$ et g_{eff}^2. Ces valeurs sont très faibles, ce qui donne un bruit assez important sur la mesure. Néanmoins, comme dans l'analyse précédente, il apparaît clair que la condition la plus favorable se trouve autour de $\vec{b}$, avec cependant une plus grande tolérance sur l'orientation du

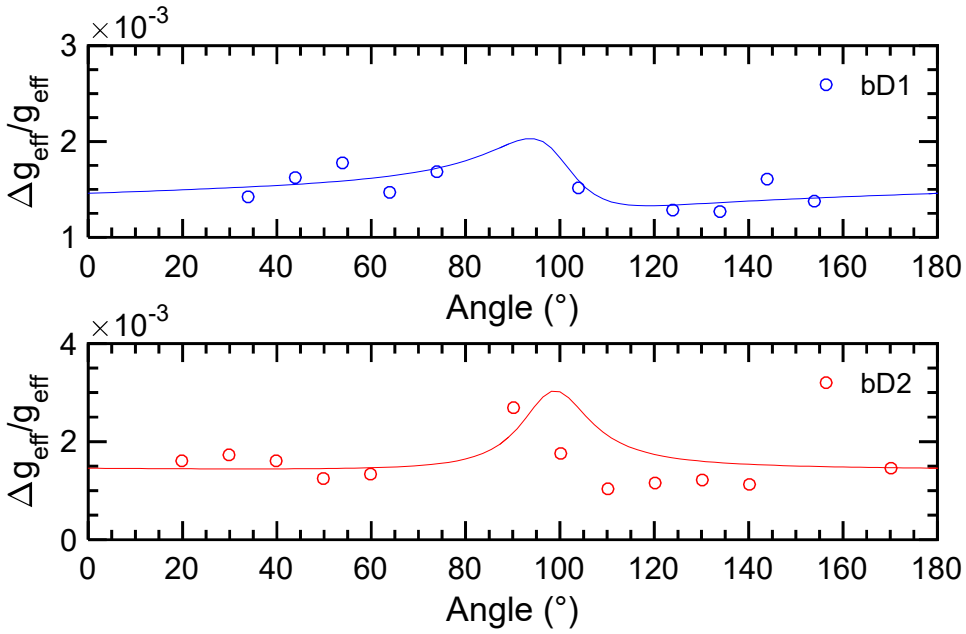


FIGURE III.23 – $\Delta g_{\text{eff}}/g_{\text{eff}}$ dans les plans $bD1$ et $bD2$ dans le sous-site 1 du site II de l'échantillon de ^{171}Yb:YSO dopé à 2 ppm. Les points expérimentaux sont représentés par des cercles, et sont comparés au rapport des deux valeurs extraites des ajustements $g_{\text{eff}}\Delta g_{\text{eff}}$ et g_{eff}^2. L'angle est donné depuis $\vec{b}$.

III.4 À retenir

⇒ Grâce à des largeurs inhomogènes optiques faibles, de l'ordre du GHz, les 16 transitions hyperfines du système ^{171}Yb:YSO peuvent être résolues en balayant en fréquence une diode laser sur l'échantillon à basse température. Il apparaît qu'à très faible dopage, $\Gamma_{inh,opt}$ n'est pas corrélée à la densité d'ions actifs dans la matrice, mais plutôt aux conditions de croissance.

⇒ La source d'élargissement inhomogène a été explorée, et les échantillons possédant une $\Gamma_{inh,opt}$ plus élevée ont un profil en absorption mieux décrit par une fonction gaussienne. Cela est traduit la présence de défauts étendus, et plus particulièrement une densité plus élevée de dislocations, mise en évidence par une attaque chimique acide. Un profil de cette densité le long d'un échantillon a pu être dressé, illustrant l'effet direct des conditions de croissance sur le cristal.

⇒ La largeur de raie RPE a été étudiée, dans le but de comparer la largeur inhomogène de spin des échantillons. Celle-ci paraît constante selon conditions de croissance, et la détermination des tenseurs g et $g\Delta g$ permet également de confirmer l'invariance de ces paramètres selon les conditions de croissance.

⇒ Les conditions propices à une utilisation dans des applications quantiques ont été démontrées, et promeuvent une application du champ magnétique selon $\vec{b}$ s'il doit être utilisé.

Chapitre IV

Creusement de trou spectral dans le système ^{171}Yb:YSO

IV.1 Principe et intérêt des trous spectraux

IV.1.1 Creusement de trou spectral

IV.1.1.1 Principe

Un trou spectral (spectral hole) est une fenêtre de transparence créée dans la bande d'absorption d'un système, suite à une redistribution des populations dans différents niveaux par rapport à l'équilibre thermique [255, 256]. Pour comprendre le phénomène plus précisément, considérons une configuration à trois niveaux, comme illustrée en Figure IV.1, et un ion dans chaque niveau de l'état fondamental. Le spectre d'absorption de l'ensemble des émetteurs présente deux pics, pour chacune des deux transitions. En appliquant une excitation optique résonnante avec la transition choisie, un ion se retrouve dans le niveau excité, et peut alors se relaxer dans un des deux niveaux fondamentaux. Si la relaxation se fait dans le niveau de départ, alors le spectre d'absorption ne varie pas. Si au contraire, l'ion se relaxe dans l'autre niveau, alors la transition résonnante avec le laser présentera une perte d'absorption localisée à la fréquence d'excitation dite de brûlage, l'absorption étant proportionnelle au nombre d'ions impliqués. Cette structure constitue un trou spectral. La transition mettant en jeu l'autre niveau présentera une augmentation de l'absorption, localisée elle aussi, grâce à la population temporairement redistribuée, ce qui forme un anti-trou. À plus grande échelle, c'est-à-dire en considérant l'ensemble des ions présents dans les niveaux du fondamental, équitablement peuplés dans l'hypothèse de l'équilibre thermique, si le pompage optique est plus rapide que la relaxation, le niveau résonnant avec le laser va progressivement se vider, et créer un trou de largeur $2\Gamma_h$. Les transitions entre le niveau de départ et d'autres niveaux excités verront également leur population résonnante réduite, ce qui créera des trous latéraux. La largeur des structures secondaires est également intéressante, car elle traduit la largeur inhomogène de spin du système. Sous condition que $\Gamma_h \gg \Gamma_{laser}$, le creusement de trous spectraux est donc un outil pour déterminer la largeur homogène d'un système, par exemple dans des couches minces dopées à l'europium pour les technologies quantiques [45]. Cette structure de trous et d'anti-trous peut vite devenir complexe dans le cas où les écarts entre transitions sont du même ordre de grandeur ou plus faibles que la largeur inhomogène. Différentes classes d'ions pourront alors être résonnantes avec le laser, et chacune imprimera le massif d'absorption, ce qui sera visible par la suite dans le système ^{171}Yb:YSO. Ce système reste néanmoins relativement simple à étudier, et des travaux par creusement de trous spectraux ont été menés pour déterminer par exemple les taux de branchements [238], utilisés dans le Chapitre 3.

Le creusement de trous spectraux est néanmoins un outil précieux pour déterminer la structure hyperfine dans le cas où la largeur inhomogène est trop élevée pour pouvoir résoudre les différentes raies directement en absorption (Pr^{3+} dans LaF_3 ou le YAG [88], dans $La(WO_4)_3$ [140], ou encore $^{145}Nd^{3+}$ dans Y_2SiO_5 [60]), comme nous le verrons au Chapitre 6 dans le cas de ^{171}Yb dans la matrice $LiNbO_3$.

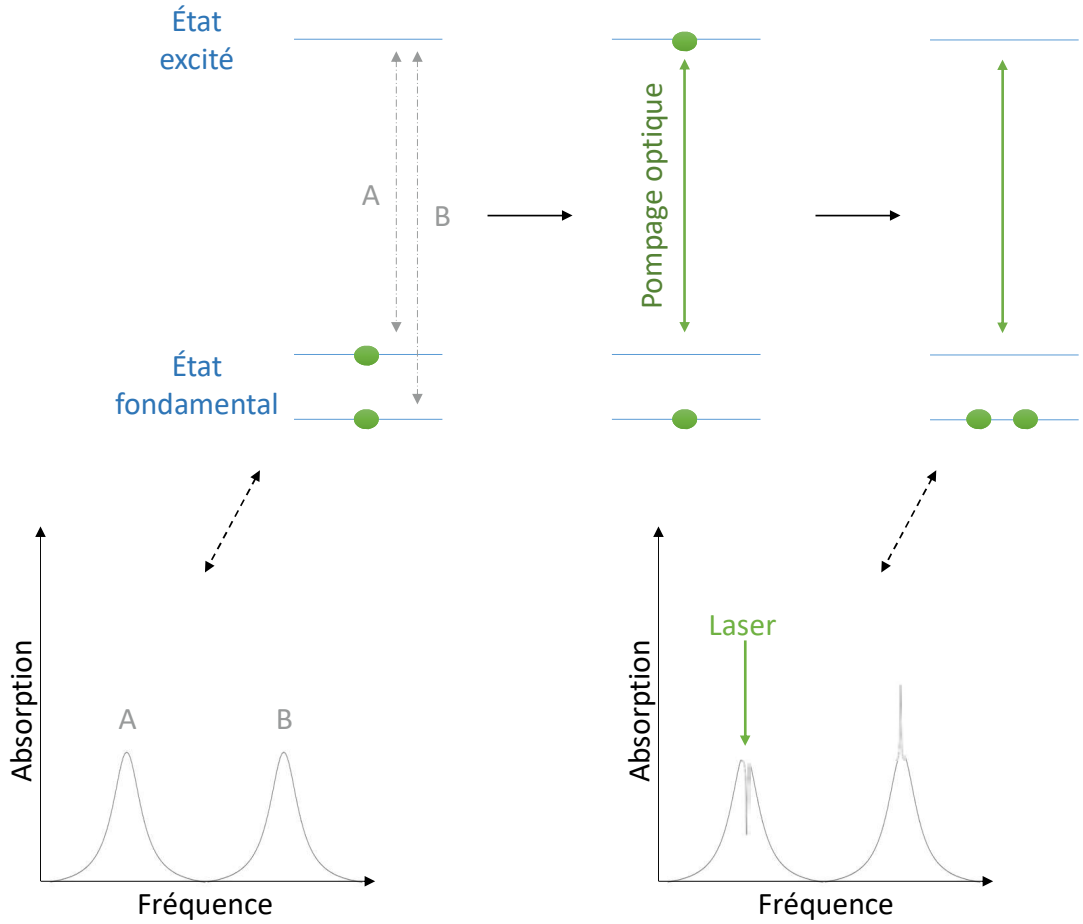


FIGURE IV.1 – Schéma de principe du creusement de trous spectraux. Les spectres d'absorption correspondent à la situation initiale avant pompage optique, et à la situation après relaxation, donnant lieu à l'apparition d'un trou et d'un anti-trou spectral.

IV.1.1.2 Montage expérimental

Dans la pratique, la séquence décrite en Figure IV.2 est utilisée. Une première impulsion de brûlage est envoyée, ce qui correspond au pompage optique décrit précédemment. S'en suit alors une durée τ durant laquelle les ions se relaxent, puis le laser est balayé en fréquence pour enregistrer le profil d'absorption ainsi que les trous spectraux. Des repompages successifs peuvent être effectués pour effacer la structure créée. En effet, sous l'effet de la diffusion spectrale, et d'un élargissement lié au pompage (power broadening), les trous peuvent s'élargir artificiellement et fausser la mesure. Il est donc nécessaire de réinitialiser les populations pour éviter ce phénomène. L'impulsion correspondant à la lecture est dans la pratique beaucoup moins intense que l'impulsion de brûlage, pour éviter de perturber les populations et éventuellement élargir les trous déjà formés. Pour effectuer cette séquence, le montage laser décrit en Figure III.1 doit être modifié pour pouvoir créer des impulsions.

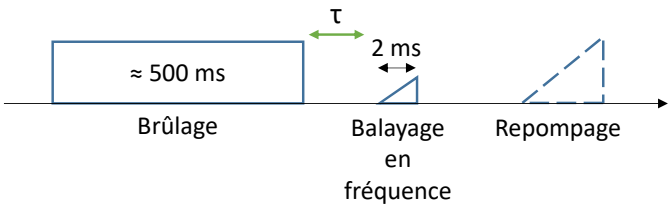


FIGURE IV.2 – Séquence utilisée lors de la mesure de trous spectraux.

Avant la diode de référence est installé un modulateur acousto-optique. Ce dispositif est composé d'un milieu piézoélectrique excité par des impulsions à 80 MHz, qui diffractent le faisceau incident en plusieurs ordres. L'ordre 0 est toujours disponible, et l'ordre 1 par exemple, l'est uniquement lorsqu'une impulsion est envoyée. Il peut alors être utilisé comme un interrupteur, le faisceau utilisé dans l'échantillon correspondant à l'ordre 1. La chaîne de contrôle de l'AOM est décrite dans la Figure IV.3. La séquence est codée par le logiciel de programmation Matlab, et prend en argument les durées des impulsions ainsi que le τ désiré, puis est envoyée à un générateur de fonctions (AWG pour Arbitrary waveforme generator). Un premier canal envoie une fonction carrée puis deux fonctions sinusoïdales à la tête laser pour effectuer le brûlage à fréquence fixe puis les deux balayages en fréquence (lecture et repompage). À noter que seule la partie approximativement linéaire de la sinusoïde est envoyée sur l'échantillon, pour éviter que le temps prolongé passé à fréquence fixe n'élargisse artificiellement le trou. Le second canal envoie trois fonctions carrées à un amplificateur alimentant l'AOM. Ces impulsions permettent d'obtenir l'ordre 1 et donc d'envoyer le faisceau sur l'échantillon. La séquence envoyée à l'AWG est décrite en détail en Annexe. Les durées utilisées sont typiquement de 500 ms pour le brûlage pour l'échantillon dopé à 10 ppm, et 1 s pour les autres dopages, et 2 ms pour la lecture. Cette différence sera expliquée dans le paragraphe suivant. Les 30 cycles de repompage possèdent les mêmes caractéristiques que les impulsions de lecture mais sont plus intenses, pour effacer totalement la structure creusée.

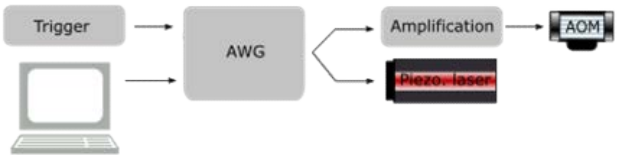


FIGURE IV.3 – Principe de contrôle du modulateur acousto-optique pour la création d'impulsions de lumière caractérisées en durée, puissance, et longueur d'onde.

Une grandeur particulièrement intéressante relative au trou est la profondeur qu'il peut atteindre, c'est-à-dire le contraste par rapport à la fraction non creusée de la largeur inhomogène. Dans un peigne spectral, cette valeur doit être la plus faible possible pour minimiser l'absorption de signal, et risquer de créer de la fluorescence parasite. De même, dans des applications de filtrage pour l'imagerie [257, 258], l'efficacité sera directement proportionnelle à la possibilité de creuser une fenêtre de transmission la plus profonde possible. Ainsi, ce contraste est défini ici par l'absorption au niveau du trou par rapport à la ligne de base en dB, comme illustré dans le schéma de la Figure IV.4. Dans l'exemple de l'échantillon dopé à 2 ppm, la durée ainsi que la puissance laser incidente de brûlage sont variées pour déterminer les conditions permettant d'avoir le trou le plus profond. Pour cette concentration, le DEOP n'a que très peu d'effets, ce qui nous permet de creuser longtemps pour vider le plus possible le niveau hyperfin fondamental. Pour avoir un compromis entre contraste et temps raisonnable d'expérience, nous avons choisi

d'exciter la transition pendant 1 s. Cette durée est réduite à 500 ms pour l'échantillon dopé à 10 ppm pour réduire l'effet du DEOP, comme il sera expliqué par la suite. La durée de brûlage n'a pas d'effet notable sur la largeur du trou, ce qui signifie que la diffusion spectrale est limitée. Au contraire, lorsque la puissance laser augmente, le trou s'élargit à cause du power broadening

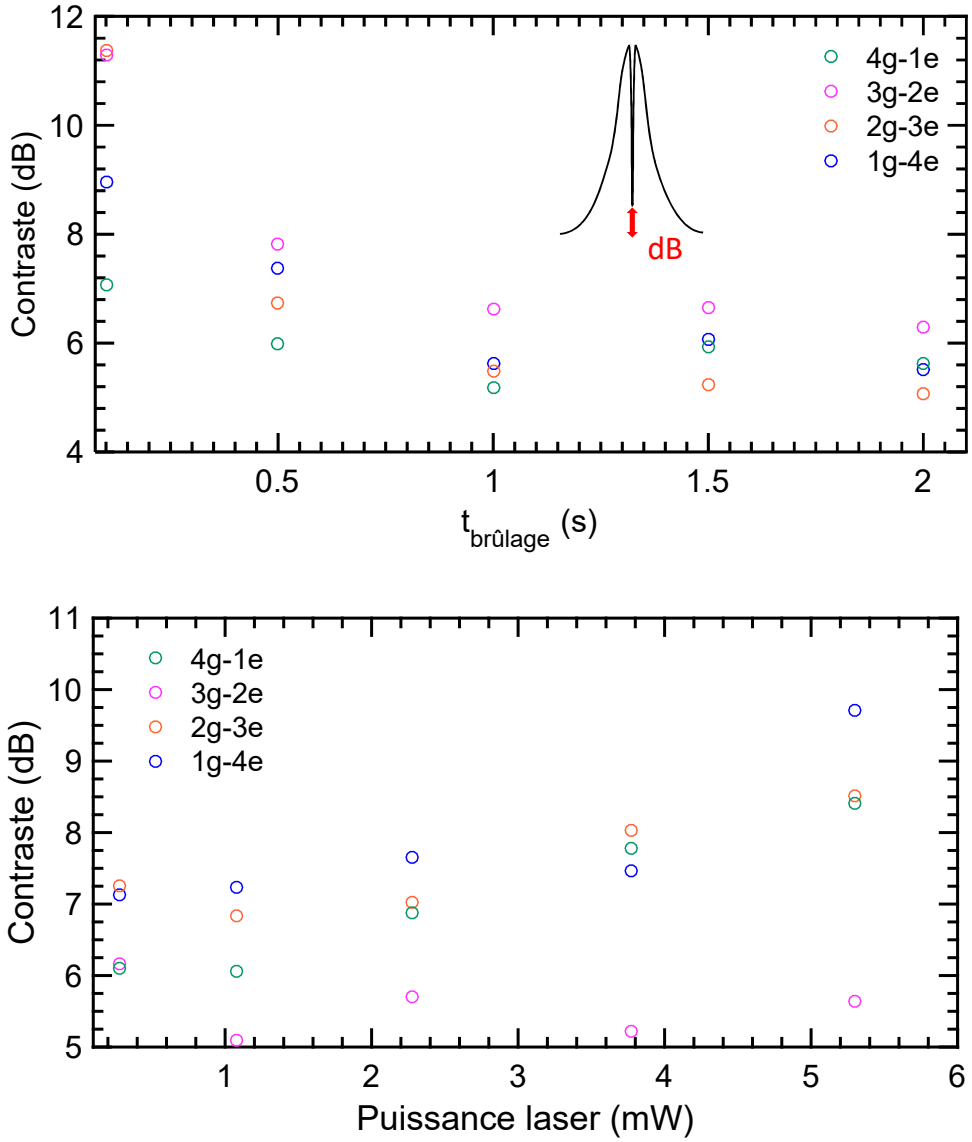


FIGURE IV.4 – Optimisation de la profondeur du trou dans l'échantillon dopé à 2 ppm pour les quatre transitions fortes, en fonction de la durée de brûlage (haut), et de la puissance laser en entrée de l'échantillon (bas). La définition choisie pour le contraste en dB est illustrée en insert (haut).

Dans le système ^{171}Yb:YSO, les trous et anti-trous sont observables de manière optimale pour $\tau \approx 2.5$ ms. Un exemple est donné en Figure IV.5, dans laquelle un trou est brûlé dans la transition isolée 4g-1e dans l'échantillon dopé à 2 ppm. La structure hyperfine est révélée, avec un trou secondaire ou un anti-trou apparaissant pour chaque autre niveau

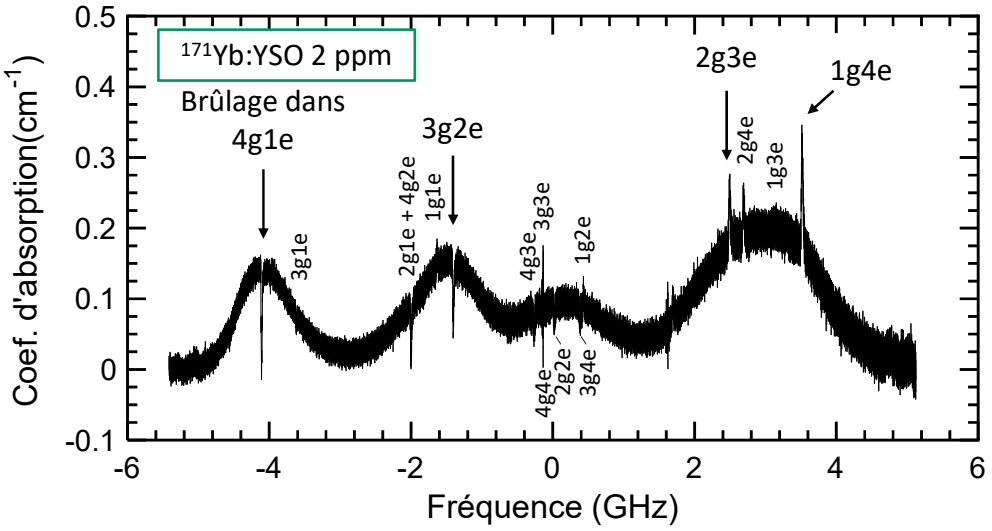


FIGURE IV.5 – Structure après 1 s de brûlage d'un trou spectral et un délai τ de 2.5 ms avant lecture dans la transition 4g-1e de l'échantillon dopé à 2 ppm à 3.5 K.

excité ou fondamental. Chaque transition est assignée à un trou ou un anti-trou. Dans cet échantillon, des durées de brûlage jusqu'à 1s ont pu être utilisées pour vider complètement le niveau fondamental. En augmentant le dopage, cette durée n'a pas pour seul impact de vider le niveau : un phénomène de pompage global (DEOP pour Diffusion enhanced optical pumping [102]) a pour effet de redistribuer les populations sur une grande largeur spectrale entre les différents niveaux, comme il est visible en Figure IV.6 dans l'échantillon dopé à 10 ppm. Au fur et à mesure que la transition 3g-2e est brûlée, c'est toute la largeur inhomogène de cette transition qui s'effondre, alors que l'absorption relative aux autres transitions augmente sous l'effet des flip-flops, comme décrit de manière plus détaillée dans le Chapitre 1, et dans [67, 102]. Ce phénomène est très peu visible dans le cristal moins dopé, ce qui explique que les durée de brûlage utilisées ne sont pas les mêmes pour tous les échantillons. Lors de l'attribution des trous et des anti-trous dans le spectre d'absorption, il reste des structures intenses non attribuées signalées par quatre étoiles rouges. Ces pics sont tous situés à environ +250 MHz d'une des quatre transitions fortes. Ce phénomène est dû au fait que lorsque le laser excite la transition 3g2e, un recouvrement non négligeable avec 1g1e se produit, et le pompage s'effectue à environ 250 MHz de la fréquence centrale de la transition, qui se situe toujours dans la largeur inhomogène optique. En se relaxant, cette fraction d'ion va alors créer la structure de trous et d'anti-trous signalée par les étoiles rouges. Seules les transitions intenses permettent de voir clairement ce dédoublement, qui devrait se retrouver pour chaque transition.

La largeur du trou peut être estimée en modulant le courant envoyé à la tête laser. Des bandes latérales sont alors créées, séparées du trou principal par la valeur exacte de la modulation, soit 10 MHz dans l'exemple donné en Figure IV.7. Même si le spectre est calibré en fréquence grâce à l'interféromètre de Fabry-Pérot, son intervalle spectral libre n'est que de 1 GHz, ce qui est insuffisant lorsque les largeurs sont en dessous du MHz. En effet, dans le cas de l'échantillon dopé à 10 ppm, $2\Gamma h \approx 1.5$ kHz (exploré par écho de photon dans le Chapitre 5), ce qui sera sûrement encore plus faible en diminuant le dopage si la réduction des flip-flops a bien pour effet d'augmenter les temps de cohérence dans le système ^{171}Yb:YSO. Les trous et antri-trous obtenus dans nos échantillons sont d'environ 2 MHz, vraisemblablement limités par la largeur spectrale du laser lui-même. Il n'est donc pas possible d'estimer la largeur homogène directement par le creusement de trous spectraux, ni la largeur inhomogène de spin à champ nul. En effet,

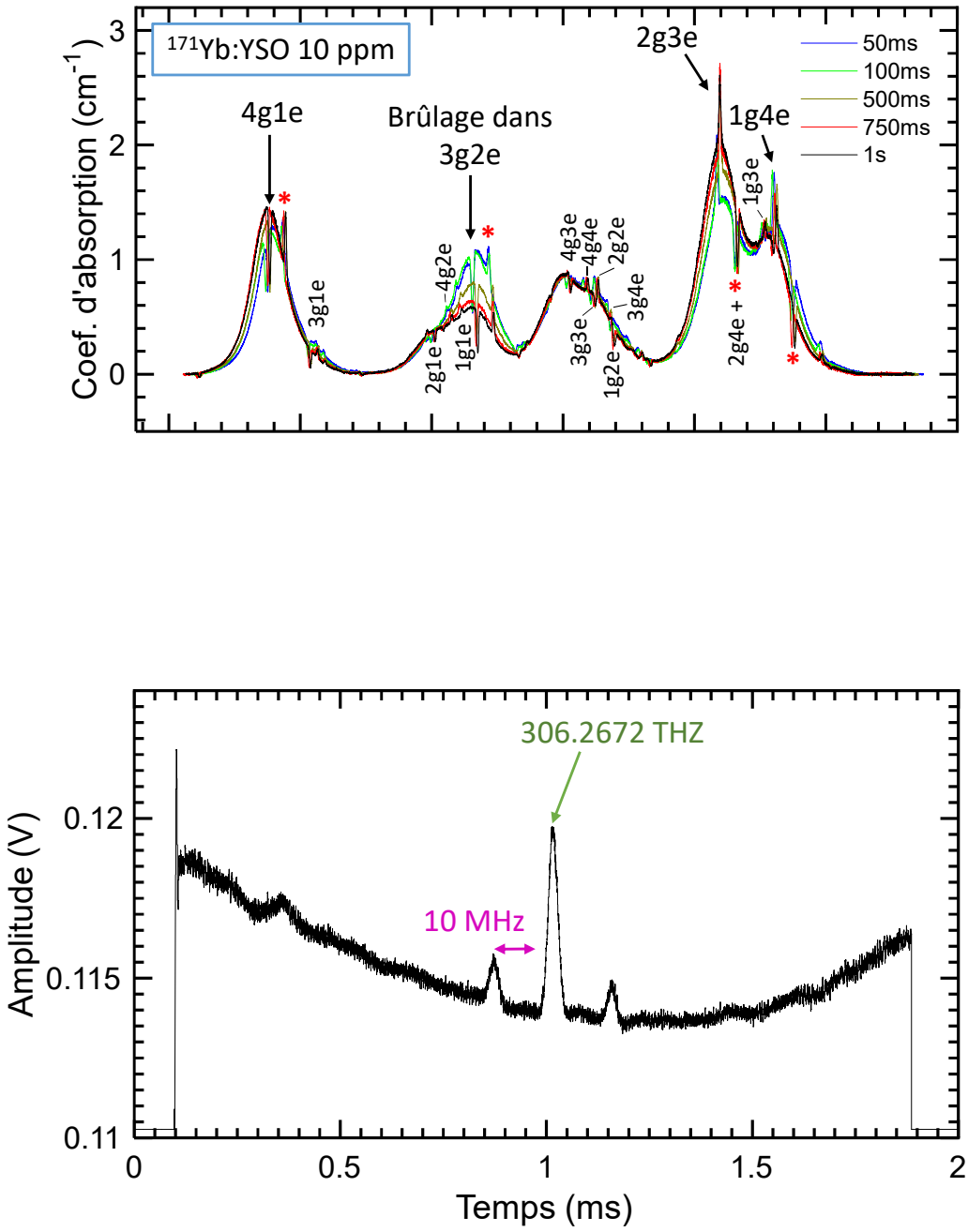


FIGURE IV.7 – Création de bandes latérales autour du trou principal par modulation du courant dans la tête laser pour la mesure de la largeur des trous.

cette dernière est estimée à ≤ 1 MHz dans l'échantillon dopé à 10 ppm à champ nul, par la technique de résonance magnétique détectée optiquement (ODMR) [137]. La résolution du laser n'est donc pas suffisante pour effectuer une étude approfondie directement en absorption.

IV.1.2 Mesure haute résolution de la largeur du trou spectral

La largeur du trou mesurée grâce aux spectres d'absorption est fortement limitée par la largeur spectrale du laser. Pour essayer de déterminer plus précisément cette valeur, il est possible de recontruire le profil du trou spectral réel en analysant le battement entre la réponse du système après une impulsion très courte et un balayage en fréquence autour de la position du trou.

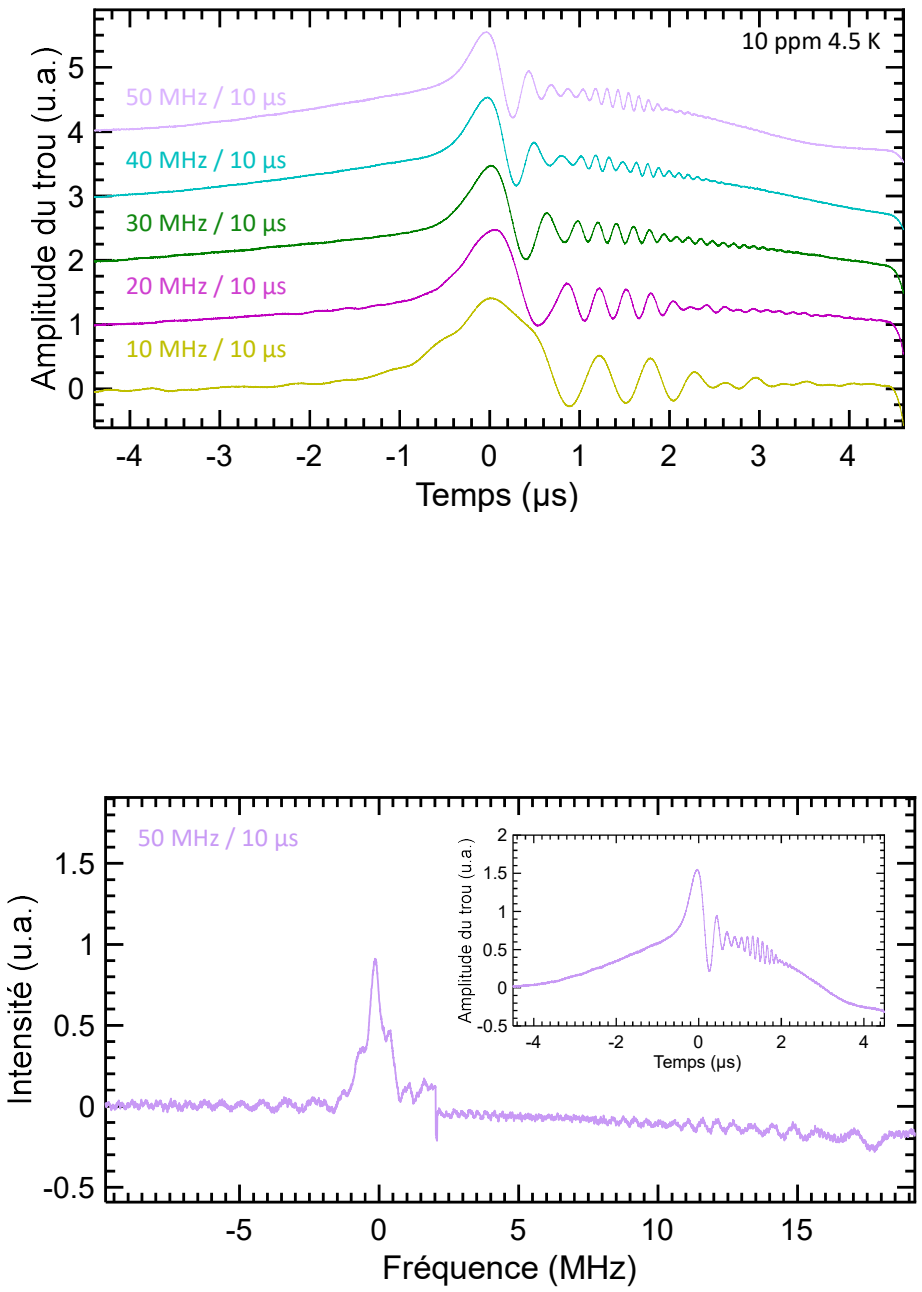


FIGURE IV.9 – Reconstruction du trou par déconvolution des oscillations (insert). La vitesse de balayage est ici de 5 MHz/μs, et la largeur du trou est d'environ 600 kHz.

Pour observer ce phénomène, il faut utiliser des durées de brûlage très courtes, de l'ordre de la μs. En envoyant une impulsion sur l'échantillon, il est en général possible de voir la réponse du système directement sur l'oscilloscope dans le domaine temporel, sous forme de déclin accolé au signal de brûlage. Ce phénomène est appelé free induction decay (FID). En se plaçant à délai court, avec $\tau \approx 10\ \mu s \ll T_{1,opt}$ (1.3 ms dans le site II), le système est en train de se relaxer depuis le niveau excité vers les niveaux hyperfins fondamentaux. La contribution de ces derniers n'est donc pas présente, ce qui permet d'observer le trou le plus fin possible. En balayant en fréquence le laser via l'AOM lors d'une deuxième impulsion courte (10 μs), la signature du FID

va interagir avec ce deuxième signal, et produire le battement visible à droite du trou en Figure IV.8. La période et la durée sur laquelle sont présentes les oscillations dépendent de la vitesse de balayage, qui correspond à l'amplitude du balayage en fréquence par rapport à la durée de la détection. Les valeurs utilisées sont renseignées à proximité des courbes correspondantes.

Il est alors possible de déconvoluer le battement observé, pour en extraire la structure du trou [176]. Cette technique est par ailleurs utilisée en analyse spectrale photographique, pour reconstruire les signaux RF à identifier. Un exemple de déconvolution est donné en Figure IV.9 pour l'échantillon dopé à 2 ppm, pour une vitesse de balayage de 5 MHz/μs. Le spectre est centré sur le trou ainsi obtenu. Les oscillations encore visibles sont probablement dues à la transformée de Fourier en sinus cardinal de l'impulsion carrée utilisée. Parmi toutes les structures analysées selon la vitesse de balayage, une largeur de trou dans l'état excité de ≈500 kHz est obtenue. Cette valeur, bien inférieure aux quelques MHz obtenus par absorption constitue une limite haute à la véritable largeur accessible. En effet, celle-ci est vraisemblablement encore limitée par l'impulsion de brûlage elle-même.

IV.1.3 Mesure de $T_{1,spin}$

Le creusement de trous spectraux ne nous permet pas de déterminer directement la largeur homogène de notre système, mais une autre grandeur très utile en technologie quantique peut être calculée : le temps de vie des transitions de spin $T_{1,spin}$. Celle-ci donne en effet la limite haute pour la création de peignes spectraux dans la largeur inhomogène optique du système considéré. Pour déterminer cette grandeur, le déclin du trou principal est mesuré en fonction

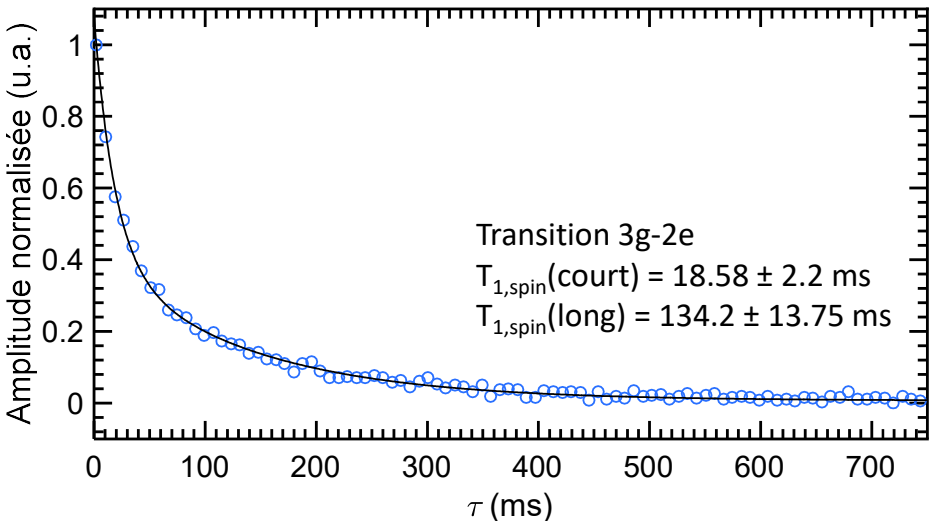


FIGURE IV.10 – Déclin du trou principal creusé dans la transition 3g-2e dans l'échantillon dopé à 10 ppm à 970 mK. Les deux composantes du déclin sont notées sur la figure.

la ou les constantes de temps relatives à la relaxation depuis ces niveaux. En effet, le déclin du trou donne une moyenne des durées de vie lorsque plusieurs niveaux sont pompés. L'équation

(IV.1) établit la relation entre l'amplitude du trou creusé A et le délai τ, en fonction du temps :

$$A(t) = A_0 e^{(\frac{-t}{\tau})} \tag{IV.1}$$

En ajustant cette équation aux courbes expérimentales, il est possible de déterminer $T_{1,spin}$ ou bien son inverse, le taux de relaxation des transitions de spin noté R. Dans le cas du système ^{171}Yb:YSO, les déclins sont souvent multi-exponentiels, et témoignent des différents taux de relaxation entre les niveaux hyperfins du fondamental et le niveau brûlé. La Figure IV.10 illustre le déclin d'un trou creusé dans l'échantillon dopé à 10 ppm, dans la transition 3g-2e à 1 K.
La fonction utilisée pour décrire les points expérimentaux est bi-exponentielle. Cela signifie que la relaxation provient principalement de deux des niveaux du fondamental. Le troisième est peut-être trop rapide ou trop lent pour être visualisé ici, ou bien du même ordre de grandeur que l'un des deux autres taux. Comme il en sera discuté dans une section suivante, la théorie nous permet de déterminer à quoi correspondent ces taux. Notons enfin que la mesure de $T_{1,spin}$ est également possible par RPE pulsée, grâce à une séquence d'inversion-récupération [179].

IV.1.4 Enjeux dans les technologies quantiques

Le temps de vie des transitions de spin $T_{1,spin}$ a une grande importance dans les applications faisant appel aux technologies quantiques. En effet, si des peignes spectraux sont utilisés, comme dans le protocole de mémoire AFC, ou dans un analyseur spectral arc-en-ciel, il est capital de pouvoir conserver l'intégrité des trous le plus longtemps possible. Ce paragraphe détaille l'importance de $T_{1,spin}$ dans ces deux applications, et dresse un état de l'art des principaux systèmes utilisés dans les deux cas, dépassant le seul cadre de la durée de vie des transitions de spin.

Le peigne utilisé dans un protocole AFC doit par exemple remplir plusieurs conditions : un temps de stockage élevé, mais aussi une bande passante importante, une bonne fidélité, ainsi que la possibilité de pouvoir faire du multiplexage [152]. Depuis la mise au point théorique de ce protocole [168] et sa preuve de concept sur le système Nd^{3+}:YVO_4 [125], plusieurs systèmes ont été explorés pour trouver le matériau permettant d'obtenir les meilleures performances AFC. En effet, la finesse F du peigne, définie comme le rapport entre l'intervalle entre les pics Δ, et leur largeur à mi-hauteur γ, visibles en Figure IV.11(a), peut influencer le protocole de plusieurs manières. Un F plus élevé signifie que les processus de déphasage seront réduits, mais est également synonyme d'une absorption plus faible (car un intervalle entre les pics plus élevé nécessite une largeur inhomogène plus grande, pour un nombre de pics constant) [95]. Une valeur optimale semble être autour de 2 selon les exemples de la littérature. Le peigne spectral doit de plus rester intact le plus longtemps possible, ce qui implique une valeur de $T_{1,spin}$ la plus grande possible.

Un aspect pratique est également à prendre en compte, et peut limiter le potentiel de certain systèmes pour l'implémentation du protocole AFC. La Figure IV.11(b) présente un schéma fictif à trois niveaux, ainsi que trois grandeurs associées : le temps de vie de l'état excité $T_{1,exc}$, le temps de vie de la transition de spin $T_{1,spin}$, ainsi que le rapport de branchement β caractéristique du système. Nous avons déjà établi l'importance d'avoir un $T_{1,spin}$ le plus long possible pour espérer avoir une mémoire longue. Cela est d'autant plus vrai lorsque $T_{1,exc}$ est élevé. Considérons que la transition excité est 2-3. Lorsque β est élevé, cela signifie que la relaxation vers $|1\rangle$ se fera au bout de plusieurs $T_{1,exc}$. Pour pouvoir accumuler une population importante dans le niveau de stockage, il faudra donc attendre plus de temps, ce qui accroît l'importance d'avoir un $T_{1,spin}$ le plus long possible, pour ne pas perdre d'information. Un β plus élevé n'est néanmoins pas forcément un avantage, car il sera plus difficile de vider complètement le niveau initial pour avoir un bon contraste dans le peigne. Ce problème relatif à $T_{1,spin}$ est

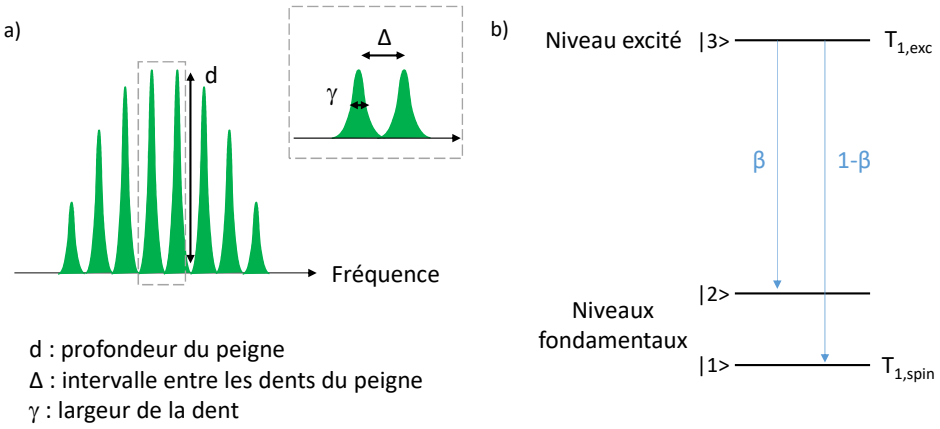


FIGURE IV.11 – Grandeurs caractéristiques du peigne en fréquence utilisé pour le protocole AFC (a), et du schéma énergétique à trois niveaux traditionnellement utilisé (b).

particulièrement délicat pour des ions de terres rares sensibles à la température par couplage aux phonons, qui vont raccourcir considérablement cette durée de vie. La Figure IV.12 montre l'exemple de l'ion Er^{3+} dans YSO, pour lequel le $T_{1,spin}$ est simulé en fonction de la température, en prenant en compte les mécanismes à deux phonons Orbach et Raman [179]. La durée de vie de l'état excité est de 11.4 ms à 10 K [61], ce qui impose donc une grande contrainte sur $T_{1,spin}$. En ne prenant pas en compte les relaxations croisées (et avec une contribution nulle du pro-

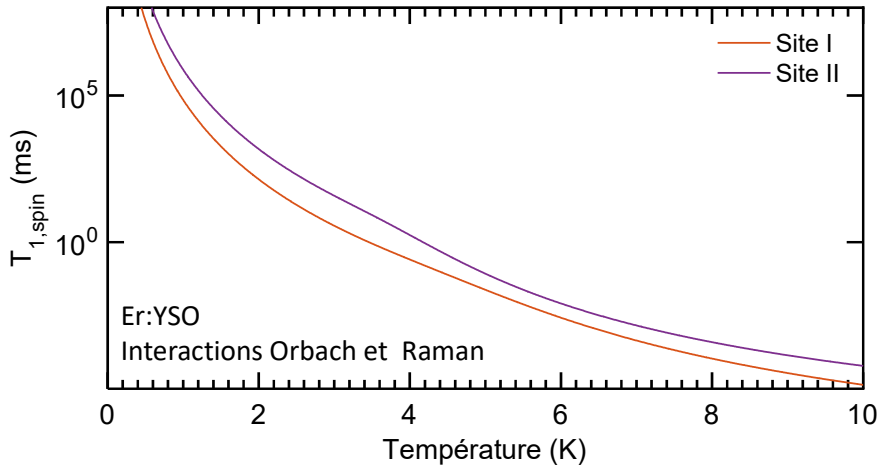


FIGURE IV.12 – Evolution de $T_{1,spin}$ en fonction de la température dans Er:YSO en considérant seulement les processus à deux phonons résonant Orbach et non-résonant Raman. Les calculs sont effectués à partir des données de [179].

L'ion Nd^{3+}n'est pas retenu car il ne possède pas de niveaux de spin, donc le transfert vers ces niveaux permettant le caractère "à la demande" de la mémoire n'est pas possible. Une étude récente s'est tout de même penchée sur le cas de $^{145}Nd^{3+}$ [65], mais l'absorption est trop faible dans ce système pour espérer atteindre des efficacités convenables, en comparaison

aux ions cités ci-après. Pr^{3+}:YSO a tout d'abord été étudié. $T_{1,exc}$ est de 164 μs dans la transition d'intérêt [96], et le temps de vie de la transition de vie est de 145 s [118], une durée bien plus longue qui permet tout à fait d'exploiter le stockage dans les niveaux de spin. De plus, ses propriétés de cohérence remarquables avec ou sans champ magnétique [111], ainsi que la possibilité de faire du découplage dynamique pour atteindre un $T_{2,spin}$ de 30 s [118] ont grandement motivé ce choix. Une large bande passante de 5 GHz, ainsi que des trous bien résolus de 1 kHz ont pu être utilisés [169], pour atteindre des efficacités de 30% [260]. 5 canaux ont pu être implémentés, avec une efficacité de 5.6% et un temps de stockage de 20 μs [261]. D'autres matrices pourraient être imaginées pour obtenir un éclatement hyperfin plus large, et ainsi gagner en sélectivité sur les transitions. Le risque d'utiliser une matrice comme le YAG par exemple, est que malgré des propriétés de cohérence pour l'ion Pr largement exploitables pour un protocole AFC [94], la symétrie est trop haute et la force des transitions s'en trouve amoindrie.

Un autre système étudié est l'ion europium inséré dans la matrice YSO. Ici, le temps de vie des transitions de spin est très largement supérieur au temps de vie de l'état excité, avec plus de 20 jours contre environ 2 ms [98]. Avec de plus un temps de cohérence de spin de 15 ms sans champ magnétique pour l'isotope ^{151}Eu [262], et des largeurs homogènes optiques de 122 Hz [98], le système apparaît comme un candidat sérieux, d'autant plus que l'éclatement hyperfin est plus élevé que pour l'ion Pr. Un temps de stockage de 10 μs a été obtenu dans l'isotope ^{153}Eu [263], qui possède un éclatement de 100 MHz, mais c'est surtout dans ^{151}Eu que les avancées sont les plus marquantes. Un temps de stockage de 540 μs sans champ magnétique avec possibilité de traiter 50 modes [264] a été obtenu, puis l'ajout d'un champ magnétique faible et d'un protocole de découplage dynamique en spin a permis d'augmenter le stockage jusqu'à 0.5 s [265]. Enfin, en appliquant un champ magnétique important pour se placer au ZEFOZ de l'ion, à 1.2 T, comme dans l'étude du $T_{2,spin}$ record de 6 h toujours avec découplage dynamique [93], un temps de stockage de 1 heure a été obtenu [266]. Évidemment, une telle réalisation nécessite un équipement lourd, et la présence d'un ZEFOZ à champ magnétique nul rend ^{171}Yb très intéressant. Avec une cohérence et un temps de vie de la transition de spin déjà remarquables pour l'échantillon dopé à 10 ppm, et un éclatement hyperfin important (> 500 MHz dans le niveau fondamental) l'optimisation du matériau pourrait permettre de nouvelles possibilités pour les protocoles AFC. De plus, le temps de vie de l'état excité est de 1.3 ms pour le site II, ce qui présage de ne pas se heurter aux mêmes limitations que pour l'erbium.

Dans le cas de l'analyse spectrale, le temps de vie de la transition de spin donne sa limite fondamentale à la durée pendant laquelle le motif de programmation est inscrit dans le cristal. Un système particulièrement étudié est le Tm^{3+}:YAG. Parmi les transitions possibles, étudiées plus en détails pour l'upconversion [267, 268], ce matériau possède une largeur inhomogène élevée de 20 GHz sur la transition $^3H_4 \leftrightarrow {}^3H_6$, qui a pu être élargie jusqu'à 170 GHz en co-dopant la matrice au scandium [240]. Les grenats offrent en général des largeurs inhomogènes optiques élevées, ce qui peut être valorisé en analyse spectrale, mais aussi dans les mémoires quantiques avec des protocoles tirant partie de cette largeur (par exemple avec le système Tm:YGG [173]). Cet atout permet d'obtenir des bandes passantes très intéressantes, et lorsqu'elles sont couplées à une largeur homogène faible d'environ 5 kHz (à 2.2 K), un nombre élevé de canaux accessibles pour l'analyse. Une particularité de ce système est qu'à champ magnétique nul, le niveau depuis lequel la relaxation du trou va dominer est un état métastable, $^3F_4$. La relaxation se fait en $\approx$ 10 ms, alors que l'état excité n'a une durée de vie que d'environ 800 μs [269]. Pour l'analyse photographique, la durée de vie des trous ne doit pas être trop longue, sinon la résolution temporelle diminue. Cela n'est pas le cas dans l'architecture arc-en-ciel. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, le déclin du trou s'allonge pour atteindre la dizaine, voire quelques centaines de secondes [132]. Cela est dû au fait que le niveau fondamental éclate en deux niveaux hyper-

fins. Lors de la désexcitation, la relaxation via ce niveau supplémentaire permet d'atteindre des constantes de temps bien plus élevées [270]. Après une preuve de concept sur 10 GHz [271], des analyseurs spectraux basés sur la propriété du Tm^{3+}:YAG a être creusé spectralement ont été développés [34, 175, 177]. L'inconvénient majeur de ce système pour l'analyse arc-en-ciel est la grande sensibilité à la température des temps de vie des transitions Zeeman. En effet, l'influence des phonons est très forte à cause du processus direct [272], et la durée de vie diminue d'un facteur 20 dès que la température augmente de 2 à 3 K [132]. Cet obstacle est particulièrement limitant, compte tenu des implications techniques d'opérer en dessous de 3 K. D'autres systèmes ont été explorés pour palier à cette sensibilité. L'erbium co-dopé au scandium dans la matrice YSO, étudié initialement pour sa transition avantageuse à 1.5 μm, permet d'obtenir des bandes passantes similaires, ainsi que des résolutions temporelles de 5 ms dans des schémas d'analyse radio-fréquence, et ce, jusqu'à 4 K [273]. L'objectif de ce Chapitre est donc de déterminer si ^{171}Yb:YSO peut permettre d'obtenir des performances satisfaisantes pour l'analyse spectrale photographique, tant du point de vue du temps de vie, que de la sensibilité à la température.

IV.2 Optimisation de $T_{1,spin}$

IV.2.1 Influence du dopage

Le but de la croissance d'échantillons moins dopés est de réduire les interactions entre ytterbiums voisins, pour s'affranchir des phénomènes de relaxations croisées qui affectent les temps de vie des transitions et de manière indirecte, la cohérence du système, via le phénomène de DEOP. La durée de vie du trou principal a été mesurée pour les trois échantillons dopés à 10, 5, et 2 ppm, dans la transition 3g-2e. Celle-ci a été choisie pour comparer les dopages car elle présente en général une relaxation médiane par rapport aux autres, ce qui sera explicité au paragraphe IV.2.3. Les déclins à 970 mK sont visibles en Figure IV.13, et les valeurs associées sont présentées dans les trois premières colonnes de la Table IV.1.

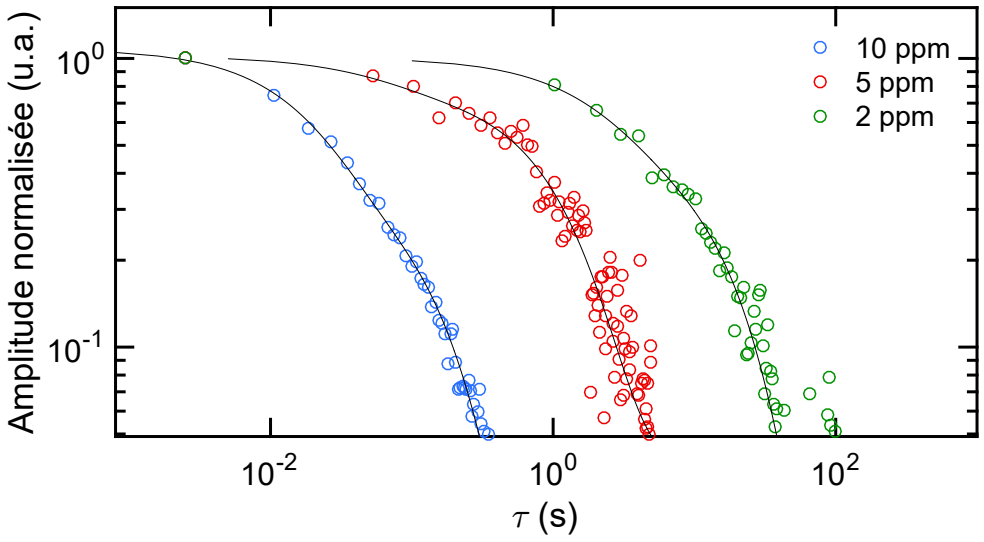


FIGURE IV.13 – Déclin du trou principal creusé dans la transition 3g-2e pour les échantillons dopés à 10, 5, et 2 ppm, à 970 mK. Des fonctions bi-exponentielles sont ajustées aux courbes, et une échelle logarithmique est utilisée pour les deux axes.

Échantillon	10 ppm	5 ppm	2 ppm	2 ppm + 0.7% O_2
$T_{1,spin}$	18.6 ± 2.2 ms 0.134 ± 0.013 s	58,6 ± 31,5 ms 1,10 ± 0,17 s	2,07 ± 0,90 s 15,4 ± 3,0 s	2,39 ± 1,16 s 22,2 ± 2,6 s
R_{court}	53.8 ± 6.4 s^{-1}	17.1 ± 9.2 s^{-1}	0.483 ± 0.2 s^{-1}	0.418 ± 0.2 s^{-1}
R_{long}	7.46 ± 0.72 s^{-1}	0.910 ± 0.14 s^{-1}	0.0649 ± 0.013s^{-1}	0.0451 ± 0.0052s^{-1}

TABLE IV.1 – Composantes de $T_{1,spin}$ pour les échantillons dopés à 2, 5, et 10 ppm, ainsi que l'échantillon réalisé sous oxygène. La première ligne correspond à la composante courte, et la seconde à la longue. La transition 3g-2e est interrogée, à 970 mK. Sont aussi donnés les taux de relaxations correspondant.

Une double échelle logarithmique a été utilisée pour présenter les déclins, car les constantes de temps sont très différentes. Chaque courbe expérimentale a pu être décrite par une fonction bi-exponentielle, comprenant une composante courte et une longue, qui peuvent être écrites sous forme de taux de relaxation R (s^{-1}). Il apparait de suite que la réduction du dopage a un effet très important sur la durée de vie des trous, qui passe par exemple de la centaine de ms à 10 ppm, à 15 s à 2 ppm pour la composante longue. Pour comprendre quantitativement ce phénomène, et vérifier que l'évolution entre les échantillons est bien due au dopage, il est intéressant d'étudier la relation entre le taux de relaxation R par flip-flop, et la densité de spins dans la matrice n, donnée dans l'équation (IV.2), extraite de travaux de modélisation des relaxations croisées dans l'erbium [109] :

$$R = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{\mu_0\mu_B^2}{4\pi}n\right)^2 \times 8.4 \times \Xi \times \frac{1}{\hbar\Gamma_{inh,spin}} \tag{IV.2}$$

où n est la concentration en spins, Ξ est un facteur de couplage sans dimension dépendant des dipôles magnétiques (tenseurs g et A, norme et orientation du champ magnétique, extraits de [137]), calculé dans le cas de ^{171}Yb:YSO dans [274].

Si $T_{1,spin}$ est effectivement limité par les relaxations croisées, alors le taux de relaxation devrait varier comme le carré de la concentration en ions ytterbium. La Figure IV.14 compare les deux composantes du taux de relaxation du trou principal creusé dans la transition 3g-2e pour les différents dopages, à une fonction de type $a \times n^2 + b$, b ne correspondant pas à des processus de flip-flops ou de relaxation spin réseau.
La tendance semble bien suivie, surtout pour les deux dopages les plus élevés, d'autant plus que l'échelle utilisée pour les ordonnées est logarithmique. Les composantes courtes et longues sont bien décrites par cette loi, ce qui semble signifier qu'elles correspondent chacune à la relaxation depuis un niveau différent de l'état fondamental. En considérant donc que ce sont les flip-flops qui dominent les processus de relaxation à 970 mK, il est intéressant de comparer nos valeurs à leur taux théoriques et expérimentaux calculés dans [274], illustrés dans la Figure IV.15. Ces valeurs sont calculées pour l'échantillon dopé à 10 ppm, selon l'équation (IV.2), et également extraites de mesures de déclins de trou dans un système dont les populations ont été redistribuées, ainsi que des mesures de cohérence de spin. Dans le Chapitre 3, les études par RPE ont confirmé que l'échantillon dopé à 2 ppm possède des g et A similaires à l'échantillon dopé à 10 ppm, et que la largeur inhomogène de spin ne varie que très peu entre les deux dopages. Les ordres de grandeur des taux de relaxation de la Figure IV.15 semblent donc extrapolables aux autres

dopages étudiés ici, à n^2 près.

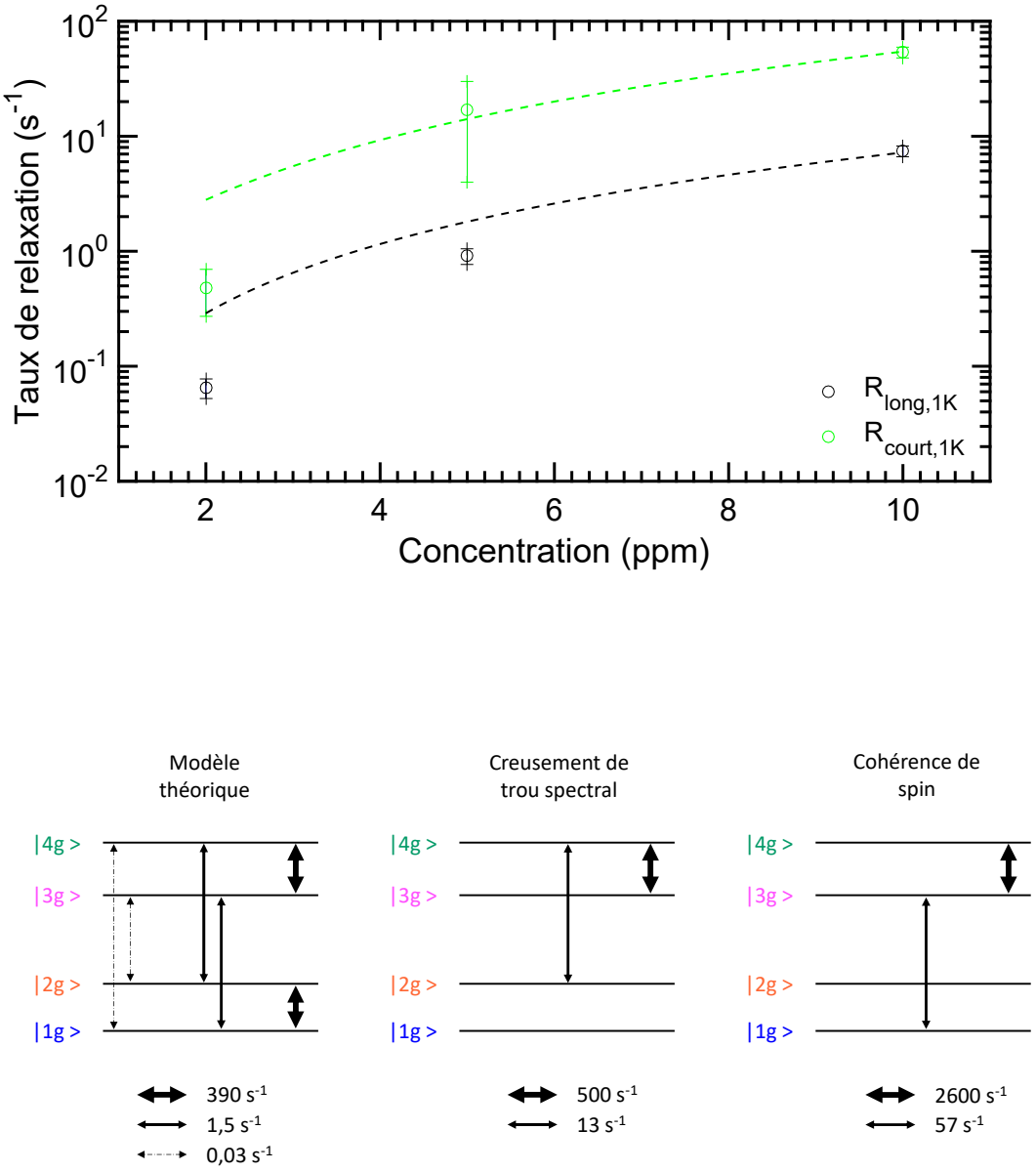


FIGURE IV.15 – Taux de relaxations croisées entre les niveaux du fondamental $^2F_{7/2}$, extraits de [102]. Les valeurs théoriques sont obtenues grâce à l'équation (IV.2) (gauche), et les valeurs expérimentales en étudiant le déclin des trous après polarisation du système (centre), et la cohérence de spin (droite), sur l'échantillon dopé à 10 ppm.

Une première observation par rapport à ces trois régimes de flip-flop est que le régime le plus rapide, pour la transition 3g4g, est en accord avec les spectres d'absorption visibles dans la partie IV.1.1.2. En effet, lorsqu'un de ces deux niveaux sont pompés vers le niveau excité, par exemple sur la transition 4g1e, le niveau $|3g\rangle$ devrait avoir une population plus élevée, et la transition 3g2e devrait présenter un anti-trou. Or, un trou est observé à cette fréquence. Cela est dû aux flip-flops très rapides entre ces deux niveaux, qui ont pour effet de vider également le niveau $|3g\rangle$. Un trou peut donc être observé à la place de l'anti trou [137].

Les taux théoriques de flip-flops sont donnés dans la Table IV.2.

Concentration	10 ppm	5 ppm	2 ppm
$R_{ff,rapide}$ (s^{-1})	390	97.5	15.6
$R_{ff,intermediaire}$ (s^{-1})	1.5	0.375	0.06
$R_{ff,lent}$ (s^{-1})	0.03	0.0075	0.0012

TABLE IV.2 – Taux de relaxations croisées théoriques selon la concentration en ion $^{171}Yb^{3+}$, calculés d'après [274].

Pour la plus faible concentration en ions ytterbium, la composante rapide de la relaxation vers le niveau initial $|3g\rangle$ semble correspondre à une relaxation depuis le niveau $|2g\rangle$, et la composante lente correspond probablement à une relaxation depuis $|1g\rangle$, comme illustré en Figure IV.16. Le taux de flip-flops depuis le niveau $|4g\rangle$ est probablement trop rapide pour être visible lors de la mesure, ce qui explique que seulement deux composantes sont déterminées par l'ajustement multi-exponentiel. Ce sont très probablement les mêmes niveaux qui sont mis en jeu pour les deux autres concentrations. L'augmentation des taux pour les deux composantes peut être expliquée par la plus grande proximité entre ytterbiums voisins, et donc la probabilité plus élevée de relaxation croisée. La composante rapide pour l'échantillon dopé à 10 ppm (respectivement

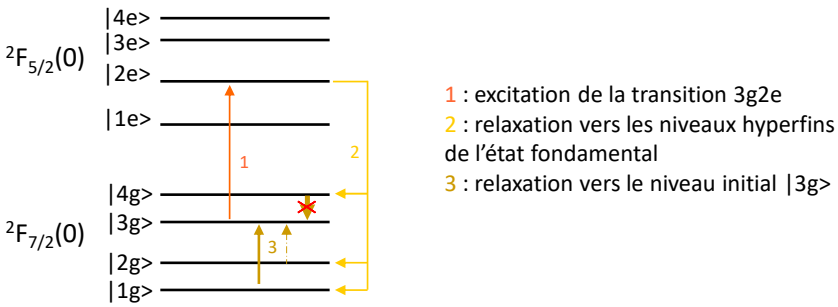


FIGURE IV.16 – Déroulement de la relaxation après pompage dans la transition 3g2e (1). La relaxation se fait dans les 4 niveaux hyperfins du fondamental (la relaxation vers $|3g\rangle$ n'est pas représentée car la population est directement repompée vers le niveau excité) (2). Enfin, la relaxation se déroule à partir de ces niveaux, et seules les contributions des relaxations depuis $|2g\rangle$ et $|1g\rangle$ sont visibles sur le déclin, la relaxation depuis $|4g\rangle$ (flèche barrée) étant trop rapide (3).

Il est à noter que la limitation de $T_{1,spin}$ par les relaxations croisées est cohérente avec la prédiction effectuée dans [102], dans laquelle la composante longue soumise seulement aux mécanismes spin-réseau est égale à 72 s. Dans notre cas à 970 mK, la plus longue composante obtenue tous échantillons confondus est de 22,16 ± 2,56 s, obtenue dans l'échantillon élaboré sous oxygène présenté ci-après. À cette température, les interactions spin-phonons sont donc encore négligeables.

IV.2.2 Influence de l'atmosphère de croissance

Dans le Chapitre 3, nous avions exploré la piste de la croissance sous oxygène pour améliorer la qualité cristalline et réduire la largeur inhomogène optique. L'effet escompté n'avait pas été observé, l'instabilité de la croissance ayant sûrement été à l'origine de dislocations, et d'un élargissement inhomogène additionnel. Les analyses RPE nous avaient cependant permis d'établir que la largeur inhomogène de spin ne variait pas entre les échantillons dopés à 2 ppm élaborés avec ou sans oxygène lors de la croissance. Il est alors intéressant d'étudier $T_{1,spin}$ en fonction de ce paramètre, pour déterminer si l'oxygène a un effet positif sur les transitions de spin. Le déclin du trou principal creusé dans la transition 3g-2e dans les deux échantillons d'intérêt à 970 mK est visible en Figure IV.17, où l'ordonnée est présentée en échelle logarithmique, et les valeurs correspondant aux deux composantes sont résumées dans la Table IV.1. L'échantillon élaboré sous oxygène présente des taux de relaxation plus

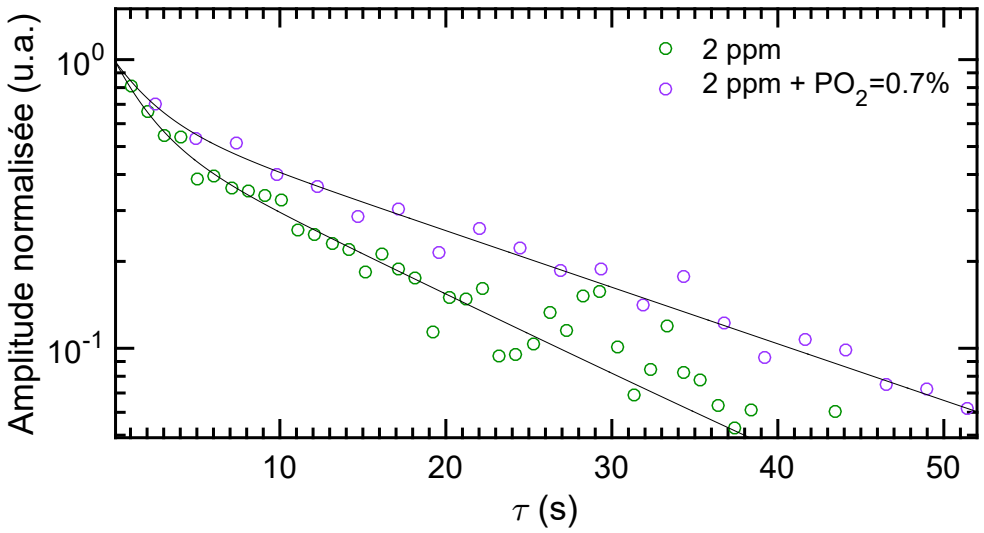


FIGURE IV.17 – Déclin du trou principal creusé dans la transition 3g-2e pour les échantillons dopés à 2 ppm, avec ou sans oxygène lors de la croissance, à 970 mK. Des fonctions bi-exponentielles sont ajustées aux courbes, et une échelle logarithmique est utilisée pour l'axe des ordonnées.

lents, mais sont cohérents avec les mécanismes de relaxation discutés précédemment. Ce sont donc également les flip-flops qui dominent la relaxation pour cet échantillon à 970 mK. Pour expliquer la variation observée, la concentration peut être exclue car l'intégrale des spectres d'absorption est cohérente entre tous les échantillons dopés à 2 ppm (avec ou sans oxygène). Cet échantillon élaboré sous 0.7% de PO_2 n'avait pas été étudié en RPE, et dans l'hypothèse où le reste de l'équation (IV.2) ne varie pas entre les échantillons, une variation dans la largeur de spin pourrait être à l'origine du $T_{1,spin}$ plus long. En effet, la différence de largeur inhomogène estimée pour expliquer l'écart entre les taux est tout au plus de 1 MHz, qui est tout à fait possible compte tenu des résultats obtenus dans le Chapitre 3. Pour rappel, lorsque la largeur inhomogène de spin augmente, la probabilité pour que deux ytterbiums soient résonnants, condition pour effectuer une relaxation croisée, diminue. Cette différence de largeur inhomogène de spin pourrait trouver son origine dans une dispersion de la valeur du tenseur A à champ nul. Une autre hypothèse pour expliquer la différence de $\Gamma_{inh,spin}$ pourrait être que la présence d'oxygènes supplémentaires a pu éliminer d'éventuelles lacunes dans la matrice. La présence des lacunes est difficile à mettre en évidence, et des techniques indirectes seulement existent aujourd'hui. Des études en cathodo- ou photo-luminescence [54], pourraient être menées pour déterminer qualitativement si un échantillon contient plus de lacunes d'oxygène que l'autre, ou encore grâce à des techniques d'absorption dans l'UV. La calibration de telles

expériences est cependant difficile à mettre en œuvre. Des analyses RPE après irradiation ont également mis en évidence la capacité des ions molybdène et phosphore à piéger des lacunes en oxygène [243, 275], mais il paraît peu probable que de telles impuretés soient présentes en quantité suffisante pour produire un effet non négligeable, comme l'ont confirmé les analyses GD-MS menées sur les échantillons. Pour compléter l'argumentaire reposant sur une variation de la largeur inhomogène de spin, nous estimons qu'il paraît peu probable que la différence entre échantillons provienne du facteur Ξ. Celui-ci est en effet relié aux moments magnétiques dans le cristal, dont la sensibilité aux perturbations de l'environnement est nulle au point ZEFOZ. Ce facteur ne devrait donc pas changer, qui plus est en interrogeant la même transition.

Malgré l'origine non établie de cette augmentation de $T_{1,spin}$, il sera très intéressant d'étudier les propriétés de cohérence des échantillons élaborés sous oxygène, ce qui sera analysé dans le Chapitre 5.

IV.2.3 Étude de la transition interrogée

À 970 mK, le temps de vie des transitions de spin semble limité par les relaxations croisées entre ytterbiums voisins. Quelque soit le niveau hyperfin fondamental initial, les spins résonants vont transiter, selon une probabilité définie par les taux de branchement optiques, par les trois autres niveaux hyperfins avant de revenir à l'équilibre thermique. Les trois types de flip-flops de la Figure IV.15 seront donc chacun subis par une fraction de spins. Quelque soit la transition interrogée, $T_{1,spin}$ devrait donc être similaire, aux barres d'erreur près. Les composantes courtes et longues de $T_{1,spin}$ dans les quatre transitions fortes du système pour les trois dopages sont présentées dans la Table IV.3, à 970 mK. Pour chaque échantillon, la durée de vie la plus longue est signalée en gras.

Transition	10 ppm	5 ppm	2 ppm
4g-1e	23.82 ± 4.48 ms 139.7 ± 14.7 ms	694 ± 62 ms	**3.2 ± 1.3 s** **21.0 ± 3.5 s**
3g-2e	18.6 ± 2.2 ms 134.2 ± 13.8 ms	58.6 ± 61.5 ms 1.10 ± 0.17 s	2.07 ± 0.90 s 15.4 ± 3.0 s
2g-3e	**22.31 ± 2.41 ms** **192.7 ± 24.3 ms**	74.5 ± 20.0 ms 915 ± 202 ms	1.03 ± 0.46 s 11.94 ± 1.29 s
1g-4e	31.92 ± 10.10 ms 158.1 ± 39.3 ms	**272 ± 208 ms** **1.51 ± 0.29 s**	0.73 ± 0.43 s 7.56 ± 0.53 s

TABLE IV.3 – Composantes de $T_{1,spin}$ pour les échantillons dopés à 2, 5, et 10 ppm selon la transition interrogée à 970 mK. L'échantillon réalisé sous oxygène présente les mêmes tendances que pour la croissance sans oxygène. Les valeurs en gras représentent le $T_{1,spin}$ le plus long pour chaque dopage.

Dans le cas des deux dopages plus élevés, les constantes de temps obtenues pour les différentes transitions sont du même ordre de grandeur, aux barres d'erreur près. Cela concorde bien avec la théorie précédente, et confirme que les flip-flops sont le mécanisme prépondérant de relaxation dans ces deux échantillons. Il est important de souligner la difficulté d'estimer les composantes

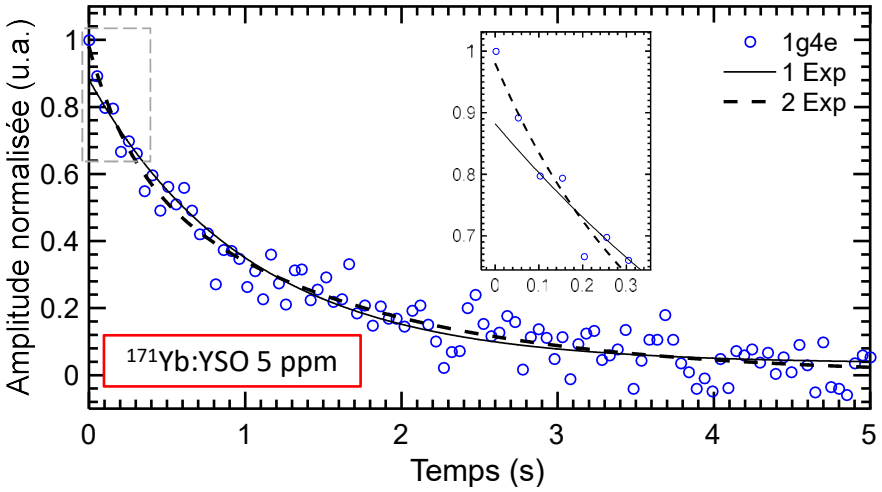


FIGURE IV.18 – Déclin du trou pincipal creusé dans la transition 1g4e de l'échantillon dopé à 5ppm à 970 mK. Deux ajustements sont tracés, avec des fonctions mono ou bi-exponentielles. L'insert est un grossissement du déclin sur les délais courts.

Il est légitime de se questionner alors sur la cohérence d'un ajustement bi-exponentiel. Il apparaît cependant qu'à délai court, c'est bien cette fonction qui permet de décrire le déclin de manière satisfaisante, comme il est illustré dans l'insert. Malgré les barres d'erreur parfois importantes, nous considérons donc que les déclins sont bien bi-exponentiels, et que pour les deux dopages les plus élevés, $T_{1,spin}$ ne dépend pas de la transition.

Cela ne semble plus être le cas à plus faible dopage. Dans le cas de l'échantillon dopé à 2 ppm, des disparités plus importantes (jusqu'à 64%) sont présentes, comme il est clairement visible en Figure IV.19. Les trous creusés dans les deux transitions les plus isolées, à savoir 4g-1e et 3g-2e, ont un temps de vie plus long que pour les deux autres. Cette situation est similaire dans le cas de l'échantillon élaboré sous oxygène. Pour les deux transitions à plus haute fréquence, 2g-3e et 1g-4e, la déconvolution des spectres d'absorption du Chapitre 3 avait mis en lumière le recouvrement entre les deux transitions. Le spectre obtenu pour le site II selon D2 pour l'échantillon dopé à 2 ppm est rappelé en Figure IV.20, et illustre le recouvrement important entre ces deux transitions fortes. Par exemple, lorsque la transition 1g-4e est pompée, une partie non négligeable des ions de 2g-3e est également pompée. Par le jeu des rapports de branchement (donnés dans le Chapitre 3), ces ions reviendront préférentiellement dans les niveaux initiaux $|1g\rangle$ (β_{1g4e} = 71%) et $|2g\rangle$ (β_{2g3e} = 70 %), entre lesquels les relaxations croisées sont rapides. Une fraction non négligeable reviendra aussi vers les niveaux $|4g\rangle$ (β_{4g4e} = 19%) et $|3g\rangle$ (β_{3g3e} = 15%). En considérant que tous les spins se relaxant dans les niveaux initiaux sont directement repompés, l'excitation simultanée de 1g4e et de 2g3e va mener à un excès de population dans les niveaux $|3g\rangle$ et $|4g\rangle$, à cause du recouvrement spectral, comme le résume la Figure IV.21(droite). Dans le cas du creusement du trou dans la transition 1g4e, les flip-flops de vitesse intermédiaire et lente, définis dans la Figure IV.15, seront favorisés.

Au contraire, si la transition 4g1e isolée est excitée, alors la relaxation depuis l'état excité se fera à 15% dans le niveau $|1g\rangle$, qui n'est relié avec le niveau initial $|4g\rangle$ que par des flip-flops lents, comme illustré en Figure IV.21(gauche). La relaxation croisée via ce régime est la plus

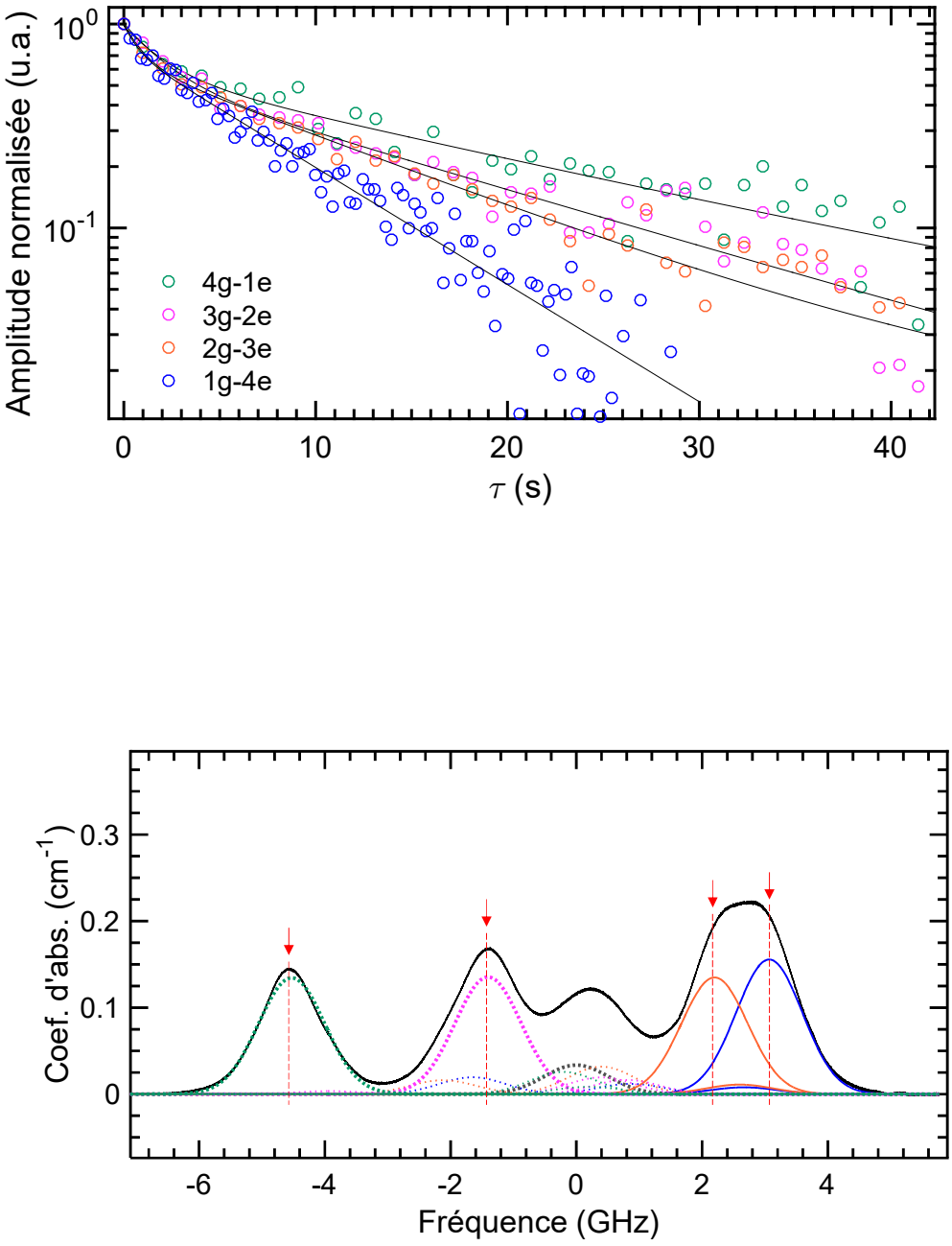


FIGURE IV.20 – Déconvolution du spectre d'absorption de l'échantillon dopé à 2 ppm dans le site II pour un faisceau incident polarisé selon D2. Les lignes rouges pointillées représentent les fréquences pour creuser dans les quatre transitions principales, et 2g-3e et 1g-4e se recouvrent fortement.

plausible, car les ions $^{171}Yb^{3+}$ des autres classes sont à l'équilibre thermique (peu de DEOP dans cet échantillon, par rapport aux dopages plus élevés), et vont donc peu basculer. Ce schéma favorise donc des taux de relaxation faibles, comme il est observé pour les deux transitions fortes isolées de l'échantillon dopé à 2 ppm. Ce régime serait donc dominant, mais la relaxation intermédiaire a quand même lieu, ce qui justifie la présence de deux composantes dans le déclin. Cette différence de régime dominant selon les transitions est par ailleurs peut-être également à l'origine des larges barres d'erreur sur la mesure des composantes de $T_{1,spin}$.

À dopage plus élevé, il semble donc que la relaxation dans chaque niveau initial soit soumise

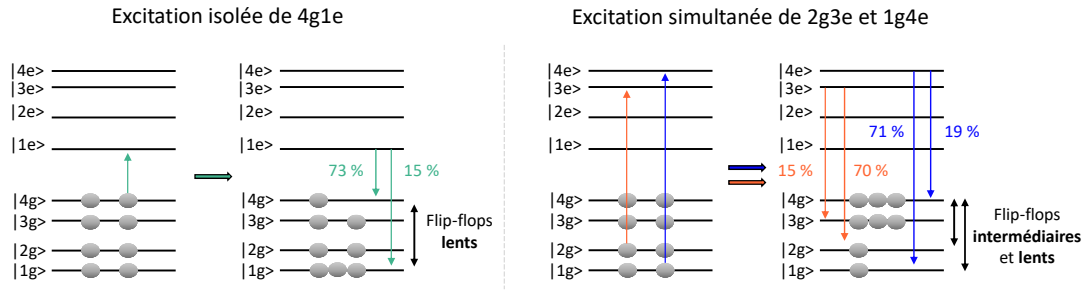


FIGURE IV.21 – Mécanismes de relaxation dans le cas d'une excitation isolée de la transition 4g1e (gauche), et dans le cas de l'excitation simultanée de 2g3e et 1g4e à cause de leur recouvrement spectral (droite). Dans les deux cas, la distribution de population finale prend en compte que les spins se relaxant dans le niveau initial sont directement repompés.

aux mêmes types de flip-flops, dus à la relaxation dans l'ensemble des niveaux hyperfins fondamentaux depuis l'état excité. Toutes les transitions présentent donc des relaxations similaires. À mesure que la concentration diminue, les flip-flops sont moins probables et des redistributions de population dans les niveaux sont envisageables, excluant certains types de flip-flops. Ce phénomène pourrait être à l'origine des différents $T_{1,spin}$ mesurés pour les transitions fortes dans l'échantillon dopé à 2 ppm, et cette même disparité sera par ailleurs rencontrée en étudiant la cohérence selon la transition interrogée.

IV.3 Comportement en température

Nous avons établi qu'à 970 mK, ce sont les processus de relaxations croisées qui limitent le temps de vie de spin. Pour évaluer au mieux le système, il est important de le caractériser à plus haute température, d'une part pour identifier les mécanismes alors en jeu, mais aussi pour évaluer l'effet du changement de température sur les propriétés, et envisager une utilisation dans des conditions moins couteuses car moins froides. Cela nous permettrait par exemple d'imaginer des architectures d'analyse spectrale à 3 ou 4 K, au lieu d'une valeur maximale de 2.5 K pour le Tm:YAG.

L'autre phénomène pouvant limiter $T_{1,spin}$ est la relaxation spin-réseau, entre spins et phonons. Comme décrit dans le Chapitre 1, celle-ci peut se faire selon trois processus : direct (absorption et émission d'un phonon, négligeable à champ nul), Orbach (deux phonons résonnants), et Raman (deux phonons non résonnants). Le comportement en température de ces mécanismes est représenté en Figure IV.22 pour le site II du système Yb:YSO, déterminés par RPE [179]. Pour cet isotope, c'est le processus Raman qui domine aux basses températures, puis à mesure que la densité de phonons à forte densité de modes augmente, le processus Orbach devient dominant à partir de ≈ 4 K. En étudiant le temps de vie de spin en fonction de la température, il s'agit donc de déterminer la température limite où les flip-flops dominent, et quel est le processus qui prend le relais. La Table IV.4 permet de visualiser les constantes de temps mesurées dans la transition 4g-1e, qui a permis d'obtenir le $T_{1,spin}$ le plus long à 970 mK, dans l'échantillon dopé à 2 ppm. Les $T_{1,spin}$ des échantillons dopé à 10 et à 5 ppm sont également renseignés à 3.5 K pour comparaison. Les taux de relaxation courts et longs relatifs à l'échantillon dopé à 2 ppm sont tracés par rapport à la température dans la Figure IV.23.

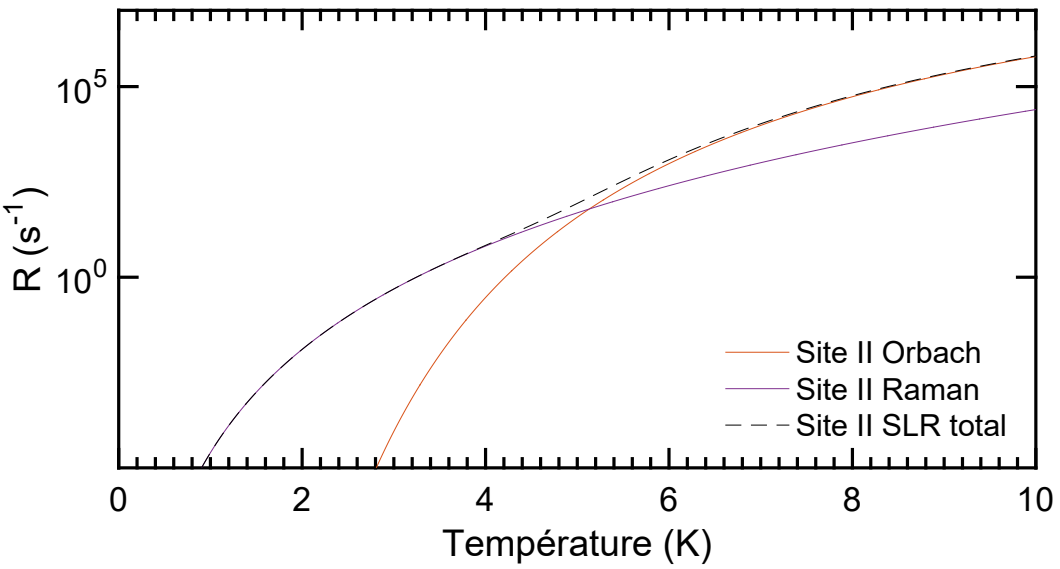


FIGURE IV.22 – Comportement en température des processus de relaxation spin-phonon pour le site II du système Yb:YSO à champ nul, calculé selon [179].

Température	10 ppm	5 ppm	2 ppm
970 mK	23.82 ± 4.48 ms 139.7 ± 14.7 ms	694 ± 61.75 ms	3,205 ± 1,3 s 20,96 ± 3,5 s
1.5 K	-	-	3,032 ± 2,95s 17,58 ± 8,55 s
2 K	-	-	3,718 ± 2,98 s 17,63 ± 8,55 s
2.5 K	-	-	2,941 ± 1,45 s 11,52 ± 6,31 s
3.5 K	4,669 ± 1,4 ms 43,01 ± 8,1 ms	173.4 ± 33 ms 866.7 ± 38 ms	153,3 ± 15 ms 1,153 ± 0,25 s

TABLE IV.4 – Composantes de $T_{1,spin}$ en fonction de la température pour les échantillons dopés à 2, 5, et 10 ppm. La transition 4g-1e est interrogée.

Jusqu'à $\approx$ 2 K, un plateau est observable et correspond aux flip-flops, indépendants de la température dans cette zone (k_BT/h = 20.8 GHz à 1 K, valeur supérieure à l'éclatement hyperfin dans le fondamental, donc tous les niveaux sont équitablement peuplés). Cela est compatible avec la contribution estimée de la relaxation spin-réseau de 0.01 s^{-1} [102]. Au delà de cette région, les interactions spin-phonons semblent dominer à leur tour. Pour déterminer la nature exacte de ces interactions, les différentes équations présentées au Chapitre 1 décrivant les processus de relaxation ont été utilisées pour essayer de décrire les points expérimentaux. Les deux composantes ont été traitées séparément, mais aucune n'a pu être décrite de manière

satisfaisante par le processus direct, contrairement aux isotopes à spin nul. Pour le processus Orbach, l'ajustement est satisfaisant, surtout pour la composante rapide. Cependant, les valeurs de ΔE extraites sont de 20 cm^{-1} (composante longue), et 29 cm^{-1} (composante courte), ce qui ne correspond pas à l'écart avec le niveau de champ cristallin le plus proche, qui est à $\approx$ 380 cm^{-1} [106]. L'ajustement présenté dans la Figure IV.23 correspond à un processus Raman évoluant en $\alpha_{Raman}T^9 + R_0$, compatible avec les deux composantes. Les coefficients α_{Raman} obtenus sont de 1.0×10^{-5} $s^{-1}.K^{-9}$ pour la composante longue et 7.9×10^{-5} $s^{-1}.K^{-9}$ pour la composante courte. L'ajustement est légèrement moins bon pour la composante courte, mais ce processus est le seul qui ait un sens physique, et la constante de couplage est similaire à celle de la composante longue.

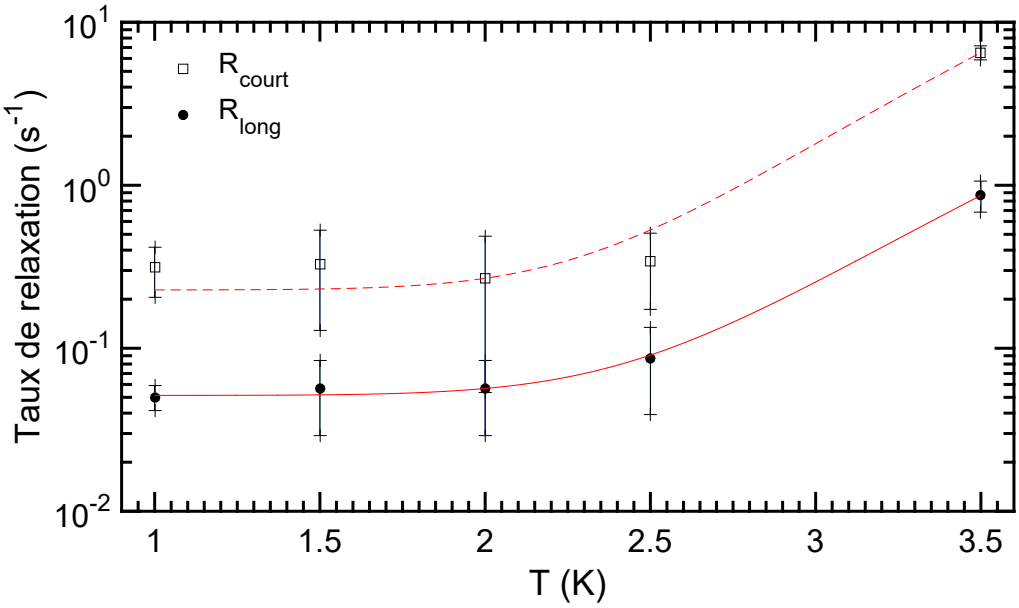


FIGURE IV.23 – Taux de relaxation pour un trou brûlé dans la transition 3g-2e à différentes températures dans l'échantillon dopé à 2 ppm.

Présentant un avantage certain grâce son coefficient d'absorption plus élevé, l'échantillon dopé à 10 ppm peut également être intéressant à étudier à plus haute température pour estimer son potentiel en analyse spectrale. Des trous de largeur $\approx$ 2 MHz, limités par le laser, sont par exemple encore observés à 4.5 K, comme illustré dans l'insert de la Figure IV.24. Ici, le balayage en fréquence pour la lecture du trou est effectué directement par l'AOM, et non pas via la diode laser, ce qui nous procure une résolution plus grande. Le déclin du trou principal pour différentes températures peut alors être étudié. Ici, la relaxation après excitation de la transition 4g1e est visible à 4.5 K, et les composantes courtes et longues du déclin sont respectivement de 2.03±0.20 ms et 32.8±1.3 ms. Ces valeurs ne sont pas très éloignées de celles obtenues à 3.5 K, ce qui semble signifier que les flip-flops sont encore dominants à cette température, contrairement à l'échantillon dopé à 2 ppm.

Le déclin du trou principal est étudié jusqu'à 6.6 K, et l'évolution de sa composante longue en fonction de la température est visible en Figure IV.25. Tout comme pour l'échantillon dopé à 2 ppm, un plateau engendré par les relaxations croisées, indépendantes de la température, est présent. Ce mécanisme de relaxation est cependant dominant à plus haute température que précédemment, jusqu'à environ 4.5 K. Cela confirme encore une fois l'influence du dopage sur les interactions entre ^{171}Yb voisins. Au delà de cette température, le taux de relaxation augmente à cause des interactions avec les phonons. Ici encore, les processus à deux phonons, Orbach résonant, et Raman non résonant, sont étudiés. Le premier, bien que s'ajustant aux

données, donne une énergie caractéristique d'environ 6 cm^{-1}. Cette valeur n'a encore ici pas de sens physique, car l'écart énergétique avec le niveau de champ cristallin le plus proche est trop éloigné, comme pour l'échantillon dopé à 2 ppm. C'est donc encore une fois l'interaction Raman en $\alpha_{Raman}T^9+R_0$ qui est utilisée pour décrire l'évolution en température. Les coefficients donnés par l'ajustement sont $\alpha_{Raman} = 1.6\times10^{-5}\ s^{-1}\ K^{-9}$ et $R_0 = 16.64\ s^{-1}$. Les coefficients

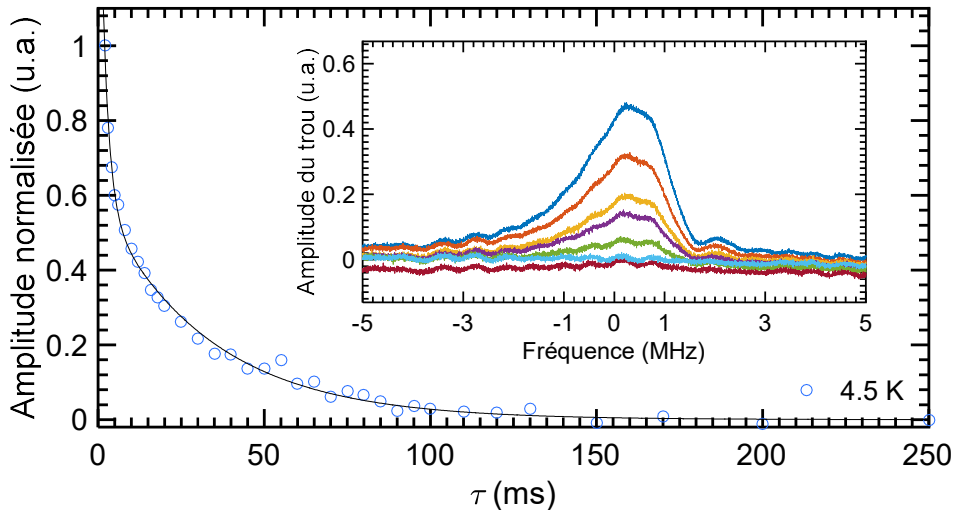


FIGURE IV.24 – Déclin du trou creusé dans la transition 4g1e de l'échantillon dopé à 10 ppm, à une température de 4.5 K, et représentation de l'allure du trou en transmission pour différents délais τ entre 2 et 200 ms (insert).

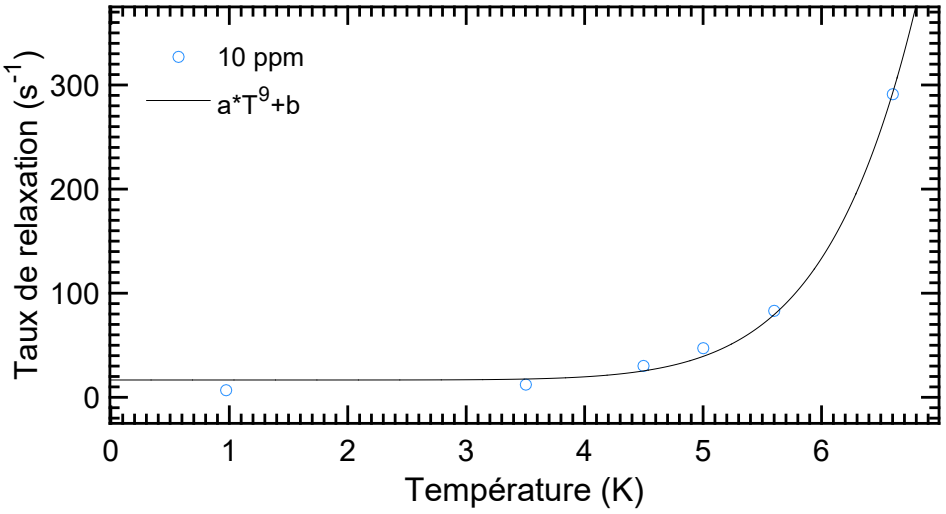


FIGURE IV.25 – Composante longue du taux de relaxation pour un trou brûlé dans la transition 4g1e à différentes températures dans l'échantillon dopé à 10 ppm.

IV.4 Potentiel de ^{171}Yb:YSO pour les applications en technologies quantiques

Les deux caractéristiques principales à étudier pour évaluer le potentiel d'un système en technologies quantiques sont le temps de vie des transitions de spin, ainsi que la cohérence. Pour la première grandeur nous avons effectivement pu optimiser $T_{1,spin}$ jusqu'à des valeurs très intéressantes pour les mémoires quantiques, en diminuant le dopage et en effectuant la croissance sous oxygène. Pour maximiser d'avantage la durée de vie du trou à faible concentration, la transition de choix est 4g-1e, la plus isolée du massif.

Pour une application en analyse spectrale photographique, un trou de durée de vie trop élevée n'est pas forcément bénéfique, car si le signal reste trop longtemps imprimé sur la largeur inhomogène, alors la résolution temporelle diminue. La relaxation dans les échantillons dopés à

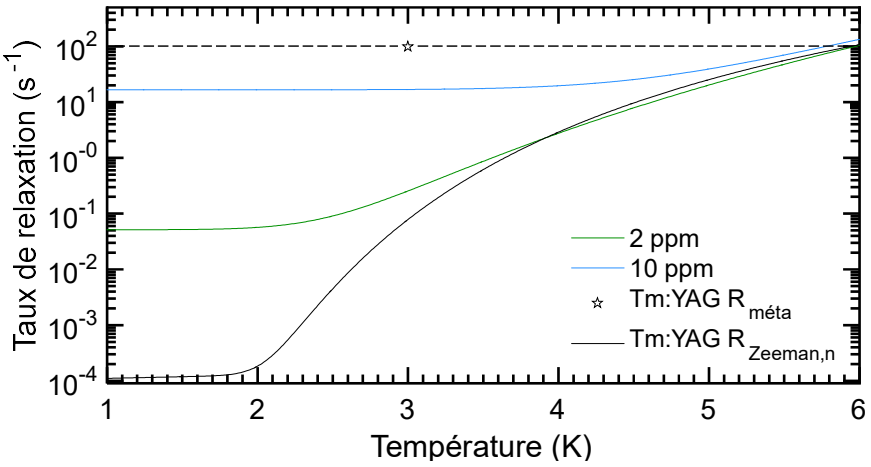


FIGURE IV.26 – Comparaison de l'évolution en température de la relaxation dans les sytèmes ^{171}Yb:YSO (2 et 10 ppm, composante longue) et Tm:YAG. Pour l'ion thullium, l'étoile correspond à la relaxation depuis l'état métastable sans champ magnétique [276], et la courbe correspond à la relaxation dans la transition Zeeman nucléaire, et est ajustée selon le modèle développé dans [277], pour un champ magnétique optimal de 3 T.

K [34], ce qui correspond à un taux de relaxation d'environ 100 s^{-1}, et est signalé par un trait pointillé sur la figure (l'évolution du temps de vie des trous évolue peu avec la température). À cette température, les taux de relaxation dans les échantillons de ^{171}Yb:YSO sont plus faibles, ce qui ne constitue pas nécessairement un avantage. Cependant, le régime atteint dans Tm:YAG à 3 K sans champ magnétique, peut être accessible à plus haute température dans ^{171}Yb:YSO, aux alentours de 5-6 K, et sans champ magnétique. Cela laisse donc entrevoir la possibilité d'obtenir des résolutions temporelles similaires dans ce système, mais à plus haute température, si les propriétés de cohérence sont maintenues. Dans le cas des niveaux Zeeman nucléaires de Tm:YAG, la figure représente une relaxation sous un champ très élevé de 3 T. Il est important de souligner que dans les expériences d'analyse spectrale arc-en-ciel, un

champ bien plus faible est utilisé, de l'ordre de 12 mT. Ce champ suffit en effet pour lever la dégénérescence des niveaux Zeeman. Les ordres de grandeur donnés à grand champ sont néanmoins similaires aux taux de relaxation obtenus à 12 mT pour T > 2.8 K. La comparaison est donc possible ici. Une remarque intéressante repose sur le fait que la variation brutale observée pour l'ion thullium dans les niveaux Zeeman ne se retrouve pas dans notre système, qui présente une évolution beaucoup plus douce avec la température.

La structure creusée à basse température permet d'atteindre des temps de vie très élevés. Cependant, bien que les trous soient très profonds, l'absorption à 2 ppm est faible. Une solution pourrait alors venir de la polarisation des populations dans les niveaux de spin, qui permettrait alors d'obtenir des absorptions plus importantes sur certaines transitions. Il serait alors possible de rester à faible concentration pour garder la faible influence des flip-flops. De plus, à cause du stockage dans les autres niveaux hyperfins, les structures secondaires (anti-trous et trous secondaires) sont nombreuses, ce qui rend l'analyse de signaux RF plus difficile. En effet, la discrimination entre signaux et trous secondaires dans le cas d'un analyseur photographique sera couteuse en temps de calcul. Une solution pourrait encore une fois être obtenue en chauffant le cristal, ce qui permettrait de moins stocker dans ces niveaux, et simplifier la structure après brûlage. Pour répondre au problème de l'absorption faible ainsi que de la structure secondaire complexe, nous avons étudié le profil en absorption de l'échantillon dopé à 10 ppm, possédant un coefficient d'absorption plus élevé, après brûlage dans la transition 4g1e à plus haute température. La structure obtenue est visible en Figure IV.27, à 5 K. Il apparaît que les trous et anti-trous relatifs aux transitions faibles ont presque disparu, et que seules les signatures des quatre transitions fortes subsistent. Le système se comporte alors comme si seulement deux niveaux hyperfins composaient le niveau fondamental, à cause des flip-flops rapides. Cette réduction considérable des motifs après creusement du trou principal est un avantage certain

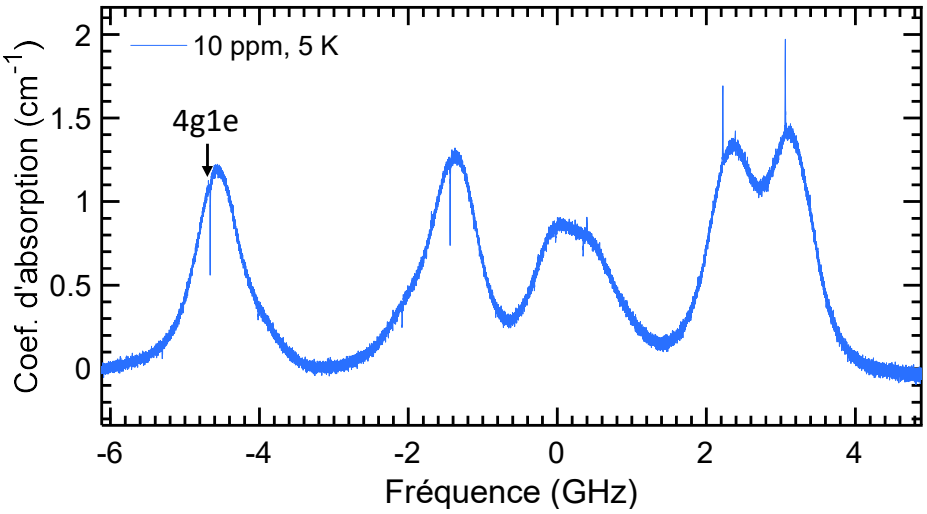


FIGURE IV.27 – Structure obtenue après brûlage de la transition 4g1e dans l'échantillon dopé à 10 ppm à 5 K. la durée de brûlage est de 1s, et le délai τ est de 3 ms.

Enfin, la bande passante autour du GHz semble un peu faible par rapport au système Tm:YAG

et ses 20 GHz de largeur inhomogène optique. Une solution envisageable serait d'utiliser un co-dopant plus gros que l'ytterbium, comme le scandium, pour augmenter le désordre cristallin, comme il a été fait pour l'erbium [273], ou encore l'europium [58]. Une application tout à fait envisageable en l'état repose cependant sur l'excellente profondeur de trou qui peut être creusé dans la largeur inhomogène. Des expériences de filtrages pour l'imagerie médicale pourraient profiter des contrastes forts obtenus, et des largeurs homogènes qui seront mesurées dans le Chapitre suivant, qui détermineront la résolution maximale d'un tel filtre.

IV.5 À retenir

⇒ Le creusement de trou spectral est un outil précieux pour déterminer la structure hyperfine du système, mais également pour observer sa dynamique. Après optimisation de cette fenêtre de transparence, les mécanismes limitant la relaxation du système peuvent être déterminés, par le biais de la grandeur $T_{1,spin}$. Ce temps de vie a de plus des implications dans les technologies quantiques, et notamment pour les mémoires quantiques ou l'analyse spectrale.

⇒ La réduction du dopage a pour effet de d'augmenter clairement le temps de vie de la transition de spin. Cette variation est attribuée aux relaxations croisées entre ytterbiums voisins, dont la probabilité est directement reliée au carré de la densité de spins. La relaxation depuis l'état excité se fait via les autres niveaux hyperfins du fondamental, se traduisant par les différentes composantes des déclins du trou creusé.

⇒ La croissance effectuée sous oxygène permet d'augmenter encore $T_{1,spin}$. Cette évolution n'est pas clairement expliquée pour le moment, mais une variation de largeur inhomogène de spin est envisageable. Celle-ci pourrait trouver son origine dans une distribution locale du tenseur A, ou bien une variation de la densité de lacunes d'oxygène dans la matrice.

⇒ Selon la transition forte brûlée, une variation de $T_{1,spin}$ est visible dans l'échantillon dopé à 2 ppm. Celle-ci trouve son origine dans le recouvrement spectral plus important entre les transitions dans cet échantillon, couplé à des taux de flip-flops plus réduits. Ainsi, les différents régimes de relaxations croisées ne sont pas mis en jeu de façon identique selon les populations mobilisées.

⇒ L'étude en température de $T_{1,spin}$ permet d'identifier les mécanismes responsables de l'élargissement homogène. Les flip-flops sont limitants jusqu'à $\approx$ 2 K, et rendent invariants les taux de relaxation. Les interactions non résonantes Raman à deux phonons sont dominantes à partir de cette température. Elles imposent une augmentation de la relaxation avec la température qui permettrait d'atteindre à $\approx$ 5 K une résolution temporelle similaire à Tm^{3+}:YAG en analyse photographique.

⇒ La durée de vie très élevée des trous spectraux à basse température est particulièrement intéressante dans le cas d'applications en mémoires quantiques, notamment pour garder l'intégrité d'un peigne spectral le plus longtemps possible. Cependant, l'absorption de l'échantillon le moins dopé reste faible, et la complexité de la structure apparaissant lors du creusement de trous pourrait poser problème lors de l'analyse de signaux RF. Une utilisation de l'échantillon dopé à 10 ppm à $T \geq 5$ K permet de profiter d'un coefficient d'absorption plus élevé, ainsi que d'une structure après brûlage simplifiée.

Chapitre V

Étude de la cohérence dans le système ^{171}Yb:YSO

Les résultats décrits ici sont en partie publiés dans l'article "Optical homogeneous and inhomogeneous linewidths in $^{171}Yb^{3+}$:Y_2SiO_5", paru dans le journal *Optika i spektroskopiya*, et à paraître dans *Optics and Spectroscopy* [233]

V.1 Étude du temps de cohérence

V.1.1 Principe de la mesure

Pour des ensembles dont la largeur homogène optique est faible devant la largeur spectrale du laser, la mesure de $\Gamma_{h,opt}$ ne peut s'effectuer dans le domaine spectral, par le biais du creusement de trous spectraux. Il est cependant possible de déterminer la valeur du temps de cohérence T_2, qui est directement proportionnel à Γ_h selon l'équation (V.1), et ce dans le domaine optique ou spin :

$$\Gamma_h = \frac{1}{\pi T_2} \tag{V.1}$$

Pour mesurer cette valeur, une technique inspirée de la RMN est utilisée [278]. Cette dernière s'intéresse directement à la manière dont les spins sont impactés par les processus de décohérence, en observant le déclin d'un phénomène appelé écho de spin [279, 280]. Cette technique a également été adaptée pour être utilisée dans le domaine optique, et obtenir un écho de photon, observé pour la première fois dans le rubis en 1964 [281, 282]. Le principe de la formation de l'écho est illustré dans la Figure V.1, et est applicable dans les deux domaines, les différences d'implémentations seront décrites dans la section suivante.

Considérons un système quantique à deux niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$, décrit dans la sphère de Bloch. Ceux-ci correspondent à une projection sur l'axe z, et l'ensemble se trouve initialement dans l'état $|0\rangle$ (flèche vers -z dans la Figure V.1). Une première impulsion est envoyée sur le système. Le produit de sa fréquence de Rabi et de sa durée est de $\frac{\pi}{2}$, et permet de réaliser une superposition entre les deux états du système. La projection des moments sera alors selon la direction de l'excitation, ici arbitrairement prise selon x. La direction d'un moment dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation de la sphère (axe xy), est analogue à sa phase. Une durée τ permet au système d'évoluer librement. Les ions possèdent tous initialement la même phase suite à la première impulsion, et vont graduellement subir de la diffusion spectrale, et se déphaser. Cela se traduit par l'éclatement de la projection en plusieurs composantes équatoriales dans la sphère de Bloch. En effet, du fait de la largeur

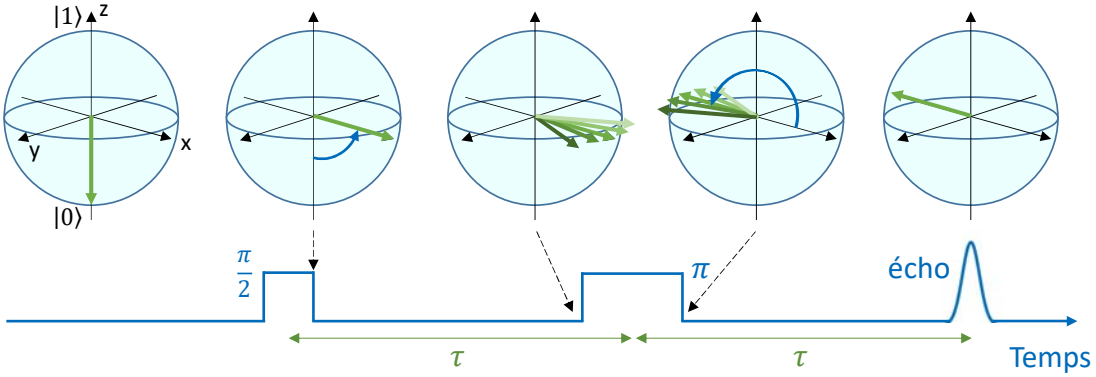


FIGURE V.1 – Représentation de la séquence de Hahn dans la sphère de Bloch (référentiel tournant).

inhomogène, tous les ions ne vont pas précesser à la même vitesse. Une impulsion π est alors générée, qui permet de renverser la population (selon -x dans la sphère), et est analogue à un retournement temporel. En effet, au cours d'une seconde durée τ, les ions vont subir le mécanisme inverse, et le déphasage va se réduire jusqu'à ce que tous les moments retrouve la même phase (flèche unique selon $-x$). Une émission cohérente va alors se produire, ce qui constitue l'écho. Par exemple, lorsque l'expérience est menée dans le domaine optique, l'écho de photon correspond à une émission de lumière, directement mesurable sur un détecteur.

Le paramètre τ est crucial dans cette technique, car il détermine l'intensité de l'écho. Lorsque ce délai augmente, l'effet de la décohérence est de plus en plus fort et moins d'ions peuvent se rephaser. En mesurant l'intensité de l'écho à différents τ, il est alors possible de mesurer le temps caractéristique selon lequel les ions se déphasent, c'est-à-dire le temps de cohérence T_2. L'intensité de l'écho en fonction du temps est donnée par l'équation (V.2) :

$$I(\tau) = I_0 e^{\frac{-4\tau}{T_2}} \tag{V.2}$$

Le déclin est dans la plupart des cas exponentiel, mais certains processus, dont la fenêtre d'évolution temporelle est similaire à la durée de la mesure, peuvent déformer ce profil. Par exemple, l'interaction avec les spins environnants peut engendrer une modulation sinusoïdale du déclin [283, 284]. Dans la matrice YSO, ce phénomène est par exemple observé sur le déclin d'écho de spin pour l'erbium en interaction avec l'yttrium [90, 91]. Plus récemment une étude a montré que le spin nucléaire du silicium pouvait également avoir un rôle sur la cohérence de l'ion ^{171}Yb, et une croissance avec l'isotope ^{28}Si a permis d'augmenter le temps de cohérence de spin [285]. Un autre phénomène responsable de la décohérence est la diffusion spectrale, décrite dans le Chapitre 1. Lorsque ce mécanisme a lieu dans des échelles de temps compatibles avec l'expérience, le déclin exponentiel est déformé, et prend une allure étirée [103], selon l'équation (V.3) :

$$I(\tau) = I_0 e^{-2(\frac{2\tau}{T_2})^x} \tag{V.3}$$

avec x un facteur différent de 1 traduisant la diffusion spectrale. Dans un échantillon de Yb:YSO dopé à 50 ppm en l'abondance naturelle, ce facteur a pu atteindre 2.7 pour décrire le déclin des ions à spin nucléaire 1/2 sous champ magnétique à 2.5 K [191]. Dans cet échantillon la source majeure de diffusion spectrale est la présence de nombreux ions Yb^{3+} se relaxant dans l'environnement. Dans notre cas, les ions ytterbium sont à 95% enrichis en isotope 171 et profitent donc du ZEFOZ. De plus, les concentrations sont faibles, mais il ne sera pas exclu de rencontrer de la diffusion spectrale, venant par exemple de $^{171}Yb^{3+}$, surtout aux temps longs,

ce processus étant cumulatif et irréversible.

L'avantage de déterminer la largeur homogène par écho de photon, par rapport au creusement de trou spectral, est que la résolution s'en trouve accrue, car la mesure se fait dans le domaine fréquentiel. De plus, le rapport signal/bruit augmente, la détection se faisant sur fond noir.

V.1.2 Montage expérimental

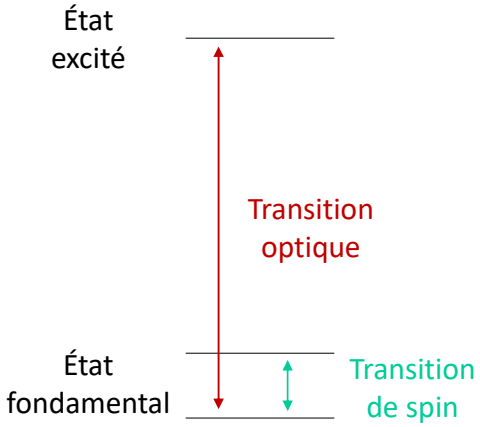


FIGURE V.2 – Pour un système constitué de deux niveaux hyperfins fondamentaux, et un niveau excité, l'écho de photon sera réalisé dans la transition optique, et l'écho de spin dans la transition entre les deux niveaux hyperfins.

Pour adresser les transitions de spin, il est possible d'effectuer un montage complètement optique et d'utiliser un schéma à 3 niveaux (2 niveaux fondamentaux et 1 niveau excité par exemple). En excitant les deux transitions optiques de manière cohérente, la cohérence entre les deux niveaux de spin fondamentaux peut être excitée de manière indirecte [286]. Cette voie est néanmoins parfois plus difficile, et lui est préférée l'utilisation d'une source micro-onde pour exciter directement la transition de spin à la fréquence nécessaire dans les mémoires quantiques. Cela requiert cependant un moyen de coupler l'échantillon au champ micro-onde, comme par exemple une cavité ou bien un résonateur déposé sur l'échantillon, ainsi qu'un bon recouvrement entre le faisceau optique et les micro-ondes. La Figure V.3 présente un exemple d'architecture utilisée dans le laboratoire de J.J.L. Morton à UCL pour étudier un échantillon de Yb:YSO dopé à 50 ppm. Des résonateurs en nitrure de niobium (NbN) sont déposés sur l'échantillon, qui peut ensuite être couplé à un circuit micro-onde. La RPE pulsée en bande X permet également d'effectuer des séquences d'écho de spin. Dans notre cas, nous n'avons pas réalisé les mesures d'écho de spin au laboratoire, elles ont été effectuées à l'Université de Genève, au sein de l'équipe de M. Afzelius. Leur résonateur en forme de nœud papillon (bow tie) est également présenté en Figure V.3.

Dans le cas des échos de photon, le moyen le plus simple à mettre en œuvre est un schéma pulsé optique, dont l'architecture a déjà été décrite dans le Chapitre 4. En effet, l'AOM qui permet de créer l'impulsion de brûlage des trous va être ici utilisé pour réaliser les deux impulsions $\frac{\pi}{2}$ puis π. Un autre AOM est nécessaire, pour compenser la faible émission de l'écho de photon. En effet,

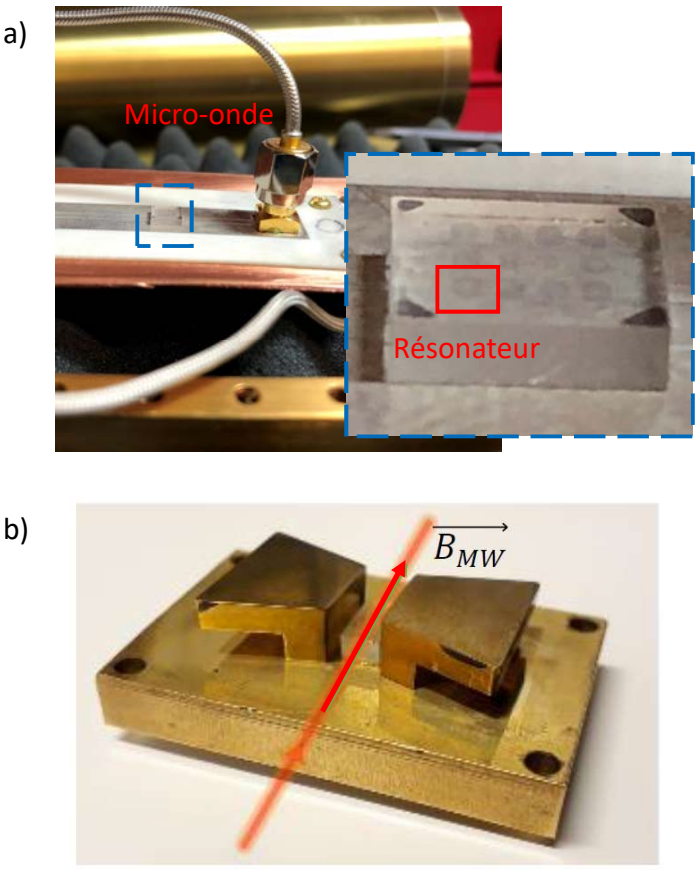


FIGURE V.3 – Architectures utilisées pour interagir avec les transitions de spin : (a) résonateurs en NbN sur un échantillon de Yb:YSO dopé pour couplage avec une excitation micro-onde, et (b) résonateur produisant un champ micro-onde à 2.5 GHz au centre des deux ailes du nœud papillon, où est placé l'échantillon.

pour améliorer le rapport signal sur bruit, il est préférable de pouvoir augmenter la sensibilité du détecteur, mais celui-ci pourrait être saturé voire endommagé par les deux impulsions beaucoup plus intenses précédant l'écho. Le deuxième AOM joue alors le rôle de porte temporelle, c'est-à-dire d'un interrupteur synchronisé à la séquence, et laisse passer le faisceau seulement après les impulsions initiales. La chaîne de contrôle des deux AOM est décrite dans la Figure V.4.

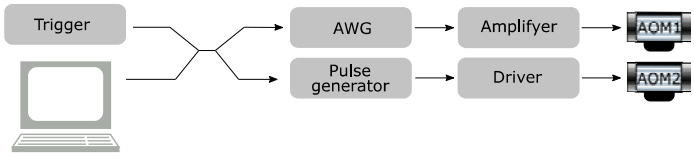


FIGURE V.4 – Principe de contrôle des modulateurs acousto-optiques utilisés pour la création des impulsions de lumière de la séquence d'écho de photon.

Pour déterminer la durée idéale des impulsions pour interagir de manière cohérente avec les ions, il est important de connaître la fréquence de Rabi Ω du système. Dans le cas d'un échantillon absorbant peu (idéalement $\alpha L \ll 1$), il est possible de calculer directement cette fréquence lorsque le faisceau est absorbé. Pour déterminer cette grandeur, une impulsion est envoyée sur l'échantillon. La transmission va alors augmenter, sous l'effet de l'absorption de l'impulsion par l'échantillon, ce qui est visible en Figure V.5. Si les ions ne sont pas excités de manière cohérente, alors la transmission va augmenter en "cloche" jusqu'à la fin de l'impulsion, sans oscillation. Au contraire, lorsque l'interaction est cohérente, l'absorption va être modulée : tous

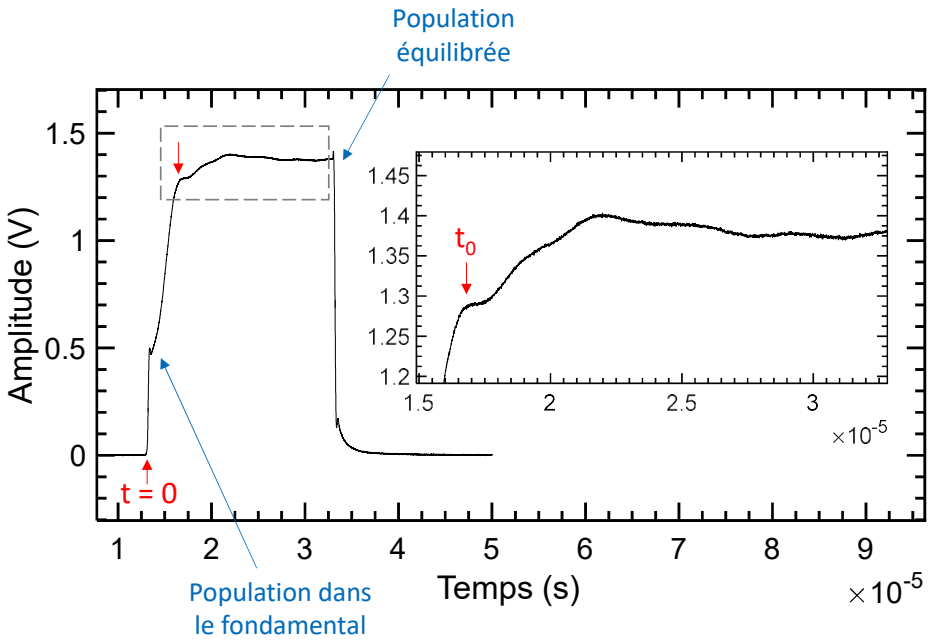


FIGURE V.5 – Transmission observée lors d'une impulsion courte : nutation visible dans l'échantillon de ^{171}Yb:YSO dopé à 10 ppm, confirmant que l'interaction avec les ions se fait de manière cohérente. L'insert correspond à un agrandissement de la partie encadrée en pointillés.

les rayonnements émis par les atomes vont perturber le champ électromagnétique incident, et engendrer un signal oscillant amorti. Ce phénomène est appelé nutation optique. L'équation (V.4) permet de décrire l'effet de ce phénomène sur l'intensité du faisceau incident [131, 287] :

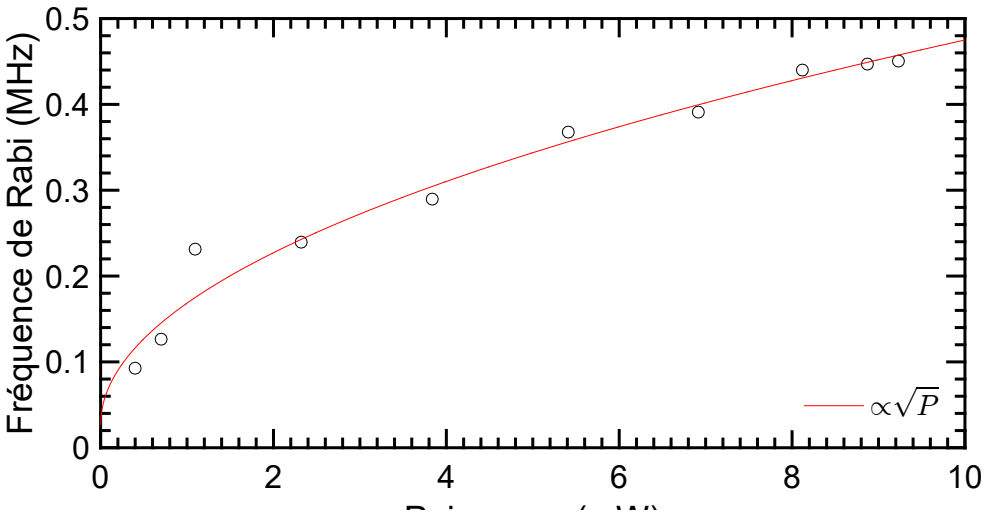
$$I(t) = I_0 \left(1 - 2\alpha L \frac{\mathcal{J}_1(\Omega t)}{\Omega t}\right) \tag{V.4}$$

Avec $\mathcal{J}_1$ la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 1. Dans le cas d'une absorption faible, la position du premier maximum t_0 ne dépend pas de αL, et la relation (V.5) s'applique, avec t_0 défini à partir de l'instant t = 0 où l'impulsion débute :

$$\Omega t_0 = 5.1 \text{ rad} \tag{V.5}$$

Dans notre cas, αL n'est pas exactement $\ll 1$ (densité optique de 0.44 ici), mais le matériau peut être considéré comme optiquement mince. Il est alors possible de déterminer la fréquence de Rabi en MHz à partir de la mesure de t_0 comme il est visible en Figure V.6. Des valeurs de l'ordre de quelques centaines de kHz sont obtenues. Cette fréquence doit évoluer proportionnellement à la racine carrée de l'intensité du rayonnement électromagnétique incident, ce qui est bien vérifié ici. Avec cet étalonnage, il est donc possible de paramétrer au mieux les durées d'impulsions pour la séquence d'écho de photon. La valeur de Ω obtenue nous permet d'estimer la durée optimale de ces dernières, qui devrait être de l'ordre de la μs. Aussi, l'excitation se fait à une puissance d'environ 3 mW, pour un faisceau en entrée de l'échantillon d'un diamètre d'un peu moins de 1 mm. Toutes les mesures présentées dans ce Chapitre sont effectuées dans le site II.

Un exemple de séquence d'écho de photon mesurée dans la transition 4g1e de l'échantillon dopé à 10 ppm est visible en Figure V.7. Après optimisation de l'intensité de l'écho, la durée des impulsions est typiquement de 1.6 μs et 1.9 μs. La durée de l'impulsion π n'est ici pas tout à fait le double de la première. Le délai est très faible (7 μs) pour visualiser au mieux l'écho. La



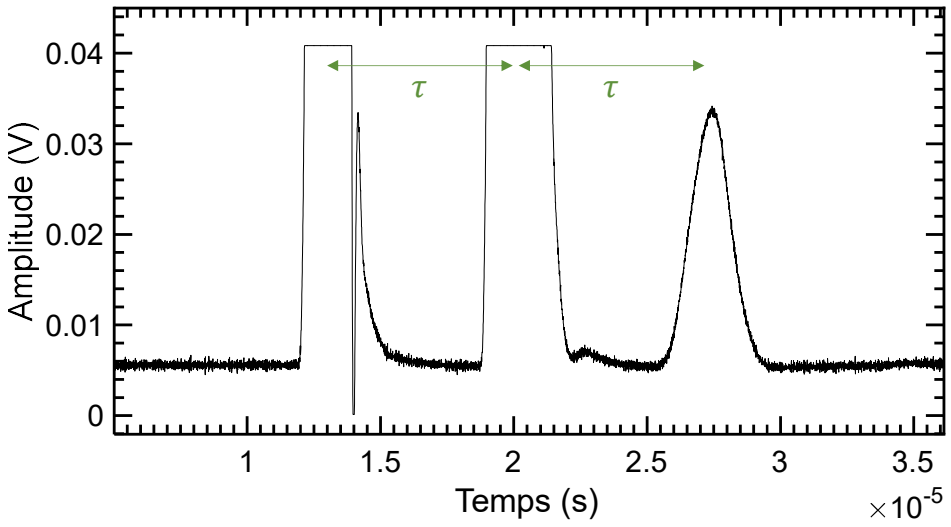


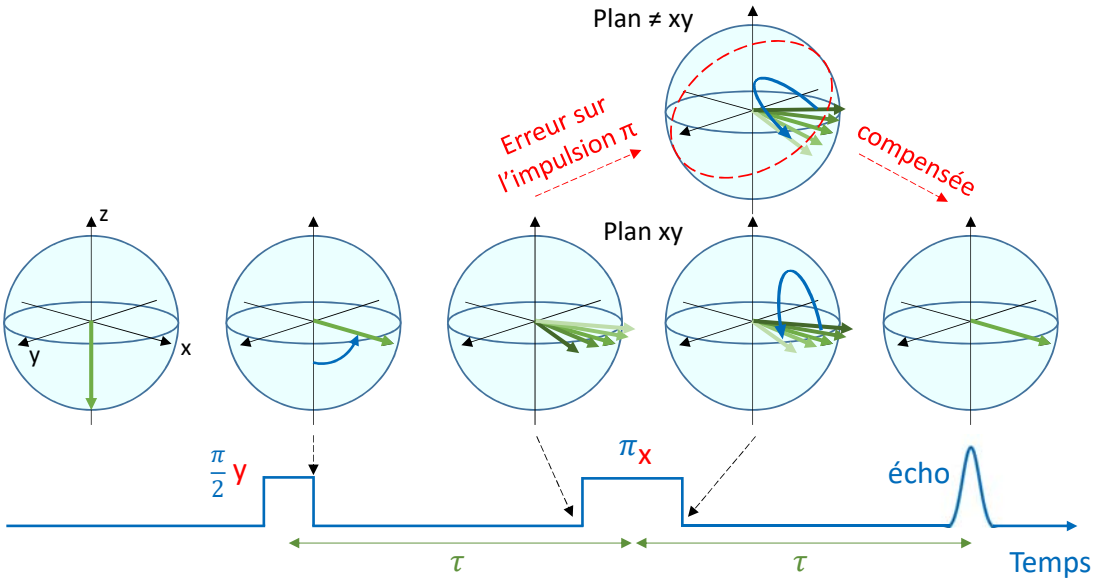
FIGURE V.7 – Écho obtenu après optimisation de la durée et de l'amplitude des impulsions $\pi/2$ et π dans l'échantillon dopé à 10 ppm, à une fréquence correspondant à la transition 4g-1e. Le déclin de fluorescence induit par le FID est visible à proximité des impulsions. Le signal très étroit suivant la première impulsion est relié à l'affichage de la réponse du détecteur par l'oscilloscope.

signature du FID, phénomène évoqué lors de la mesure haute résolution du trou spectral au Chapitre précédent, est visible ici juste après les deux impulsions. Il est important de remarquer que pour les mesures faites à très basse température, le laser est légèrement balayé en fréquence pendant la séquence. En effet, dans ce régime, le creusement de trou spectral est fortement présent, et perturbe l'enregistrement de l'écho si le laser reste à fréquence fixe trop longtemps, même pour quelques μs. Ce creusement de trou va alors entrainer une diminution aléatoire de l'intensité de l'écho, qui va empêcher l'étude de sa décroissance en fonction du temps, et donc de T_2.

V.1.3 Principe du découplage dynamique

Pour tenter de diminuer l'effet de l'environnement sur la cohérence d'un système, des mécanismes de découplage ont pu être réalisés, et sont étudiés depuis de nombreuses années [288, 289]. Ceux-ci peuvent être passifs, et consistent alors à se placer dans une configuration permettant de réduire le couplage avec le bruit de l'environnement. C'est par exemple le cas du point ZEFOZ. L'autre catégorie qui va nous intéresser concerne les découplages actifs, encore une fois inspirés de la RMN, comportant des séquences qui agissent directement sur le système. Le découplage dynamique est une technique largement utilisée pour augmenter le temps de cohérence d'ions de terres rares, mais aussi d'autres systèmes comme les centres NV dans le diamant. Cet outil, formalisé mathématiquement dans [290], peut être vu comme un moyen de filtrer les contributions de l'environnement sur les ions d'intérêt. Pour ce faire, une séquence pulsée est utilisée, et comportait dans les premières expériences une impulsion $\frac{\pi}{2}$, qui projette les moments des ions dans le plan équatorial, puis une série d'impulsions π selon la même direction dans la sphère de Bloch (la même phase). Ces impulsions, équivalentes à des retournements temporels, permettent comme dans la séquence de Hahn, de transformer un déphasage $+\phi$ en $-\phi$. Au fur et à mesure des impulsions, le déphasage sera moyenné à une valeur nulle. En effet, dans le référentiel tournant de la sphère de Bloch, certaines composantes se déphasent plus ou moins vite que les autres, créant la distribution visible en Figure V.1. Les impulsions π ont donc pour rôle de permettre au plus grand nombre d'ion de se rephaser collectivement pour produire un écho, et ce le plus longtemps possible. Après chaque impulsion, l'intensité des échos successifs décroit tout de même de manière exponentielle, ce qui permet de déterminer le $T_{2,DD}$. Ce premier schéma imaginé par Carr et Purcell [291] est cependant très sensible à l'erreur sur l'impulsion π, qui s'accumule à chaque itération. Pour contrer cette limitation, Meiboom et Gill ont modifié la séquence précédente [292], en introduisant un déphasage de 90° entre l'impulsion $\frac{\pi}{2}$ et les impulsion π. Dans la sphère de Bloch, cela correspond par exemple à une première impulsion selon y, et les suivants selon x. Comme il est montré dans la Figure V.8, l'erreur sur l'impulsion π n'a plus autant d'importance, car les moments se refocaliseront de toute façon le long de x. Cette méthode est connue sous le nom de CPMG, pour les quatres chercheurs ayant contribué à son développement, et une séquence type est illustrée en Figure V.9. De nombreux exemples de terres rares ont pu bénéficier de cette technique, comme par exemple l'ion Pr^{3+} [111] ou Eu^{3+} [93, 127] dans YSO, ou bien encore les systèmes Tm^{3+}:YAG [134] et Pr:$La_2(WO_4)_3$ [138].

Un inconvénient majeur de ce schéma de découplage dynamique repose sur le fait que la cohérence du système doit être contenue dans une seule direction de la sphère de Bloch, qui doit être connue pour utiliser la direction de rephasage adéquate [138]. Dans le cas de l'utilisation de qubits, cette phase n'est connue à l'avance seulement si ce dernier est initialisé au préalable. Cependant, dans le cas des mémoires quantiques, il doit être possible de stocker un état quelconque. Une autre séquence a alors été formalisée, et combine différentes impulsions π déphasées de 90°, c'est-à-dire dans les deux directions du plan équatorial de la sphère de Bloch [293, 294]. Cette séquence est appelée XY n, avec n un multiple de 4, et est expliquée en Figure V.9, en prenant pour exemple XY 16. Il est alors possible de préserver les cohérences quelle que soit la phase initiale du qubit. Bien que cette méthode ne soit pas aussi efficace qu'une séquence CPMG pure, elle a l'avantage d'être plus versatile. De plus, des impulsions π plus sophistiquées peuvent être utilisées, par exemple avec des impulsions adiabatiques permettant d'adresser plus de fréquences et mobiliser plus d'ions, pour mieux compenser les erreurs potentielles sur les impulsions. Cette séquence a également fait ses preuves dans les systèmes contenant des ions de terres rares, et notamment dans le cas d'un échantillon de Yb:YSO dopé à 50 ppm. Malgré la diffusion spectrale importante, un $T_{2,DD}$ d'environ 0.5 ms a pu être obtenu grâce à la séquence XY 16, améliorant ainsi le T_2 obtenu par écho de photon simple (73 μs) [191].



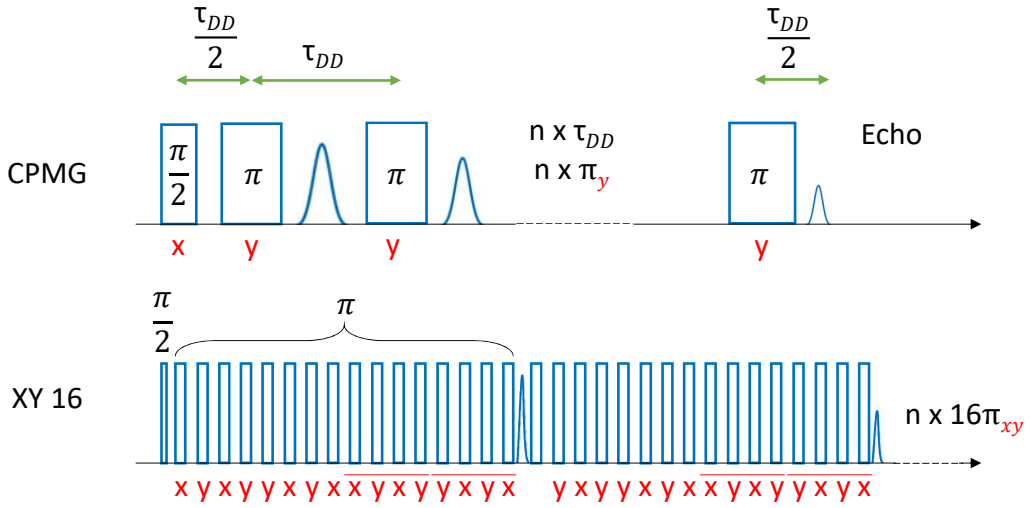


FIGURE V.9 – Exemple de deux séquences utilisées pour effectuer un découplage dynamique des spins. Dans le cas de la séquence de Carr et Purcell, la séquence est similaire à CPMG mais toutes les impulsions sont réalisées selon la même direction. L'intérêt de XY 16 réside dans le fait que la phase de l'impulsion initiale n'importe pas, car la correction de l'erreur se fait selon les deux directions x et y. Les directions correspondent à celles de la sphère de Bloch illustrée précédemment, et les durées entre les impulsions dans la seconde séquence sont les mêmes que dans la première.

Il est important de remarquer que le découplage dynamique est facilement utilisable dans le domaine micro-onde, car la phase des impulsions micro-ondes est contrôlable. En optique, cela n'est pas aussi simple, car la phase du faisceau laser est difficile à stabiliser, ce qui rend le filtrage beaucoup moins efficace. Des mesures de découplage dynamique ont été réalisées dans nos échantillons de ^{171}Yb:YSO, pour augmenter la cohérence de spin. Les résultats qui seront

présentés dans ce Chapitre sont issus d'expériences réalisées par M. Businger dans l'équipe de M. Afzelius à l'Université de Genève. Le résonateur présenté en Figure V.3 a été utilisé pour effectuer ces mesures.

V.2 Optimisation du temps de cohérence

V.2.1 Influence du dopage

Pour déterminer la largeur homogène optique accessible en réduisant les flip-flops, des expériences d'écho de photon ont été réalisées dans les différents échantillons de ^{171}Yb:YSO, dopés à 10, 5, et 2 ppm. À cause du creusement de trou spectral et du DEOP parasite à 1 K, les échantillons seront comparés à 3.5 K, pour évaluer la cohérence dans ce régime moins contrai-

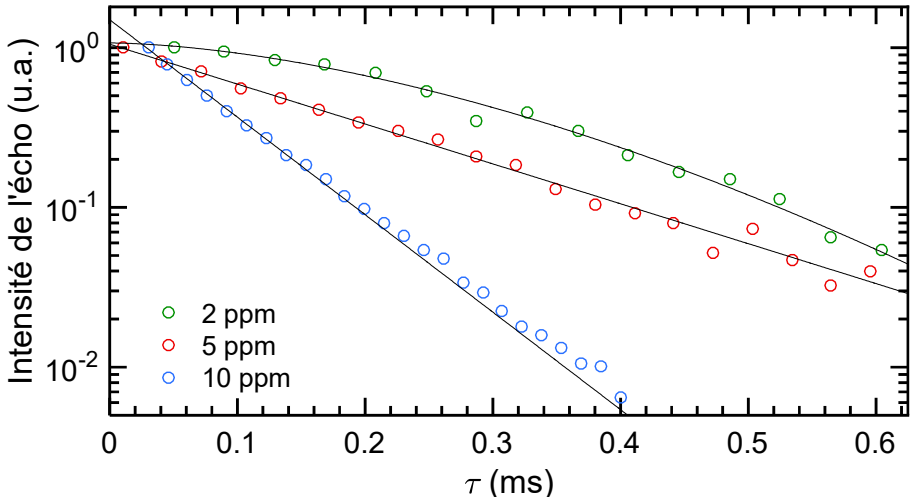


FIGURE V.10 – Déclin de l'écho de photon dans les échantillons de ^{171}Yb:YSO dopés à 10, 5, et 2 ppm, à 3.5 K dans la transition 3g2e.

Il apparaît clairement que la réduction du dopage a un effet important sur la cohérence du système, et l'échantillon le plus dopé présente une cohérence de loin inférieure aux deux autres. Les ajustements faits par rapport à l'équation (V.2) ont donné un accord satisfaisant pour les deux concentrations en ^{171}Yb les plus élevées, mais les délais τ les plus courts ne pouvaient pas être correctement décrits pour l'échantillon dopé à 2 ppm. En utilisant une exponentielle étirée, avec le facteur de Mims introduit dans l'équation (V.3), le comportement de cet échantillon a pu être décrit, avec x = 1.79. La diffusion spectrale est donc non négligeable dans ce cas, comme il avait été vu par exemple dans un échantillon de Yb:YSO dopé à 50 ppm [191]. Dans cet exemple, la diffusion spectrale venait principalement des interactions entre Yb^{3+} à I=0, ce qui ne peut pas être le cas ici. Le phénomène de DEOP n'est pas non plus assez efficace à ce dopage pour expliquer ce comportement. L'influence des ions constitutifs de la matrice, et plus particulièrement Y^{3+}, pourrait être ressentie ici, bien que son moment magnétique soit faible, car la contribution des flip-flops entre $^{171}Yb^{3+}$ sont plus faibles. Le déclin est enregistré avec des délais très longs pour le dopage le plus faible, ce qui signifie que la diffusion spectrale

est visible sur une échelle de temps plus grande. De plus, les composantes rapides du déclin ne sont plus présentes. L'ensemble des valeurs est présenté dans la Table V.1, et la cohérence est presque triplée en passant du 10 au 2 ppm. À noter que des valeurs de $T_{2,opt}$ plus élevées ont pu être obtenues dans l'échantillon le plus dopé, en manipulant les populations par le biais des flip-flops. Des temps de cohérence jusqu'à 782 ± 30 μs ont pu être mesurés en vidant les niveaux $|1g\rangle$ et $|3g\rangle$ [102]. Cette valeur reste en deçà de l'échantillon dopé à 2 ppm, qui présente la largeur homogène la plus fine mesurée dans un ion de terre rare paramagnétique dans YSO sous champ nul. Pour atteindre la ms et s'approcher de la limite radiative, l'erbium a par exemple besoin d'un champ magnétique très élevé de plusieurs T [63]. Une étude récente dans le $CaWO_4$ a révélé une cohérence de spin électronique de 23 ms pour cet ion [295], mais sa présence très diluée dans la matrice ne permet pas une utilisation aisée dans les applications qui nous intéressent, l'absorption étant très faible. Avec un temps de cohérence de l'ordre de la ms, notre échantillon s'approche de plus des performances des ions terres rares diamagnétiques, comme l'europium, qui présente une largeur homogène de 170 Hz dans YSO à basse température [186].

Dopage	10 ppm	5 ppm	2 ppm
$T_{2,opt}$ ($\Gamma_{h,opt}$ (kHz))	277 ± 5 μs (1.15)	692 ± 20 μs (0.460)	911 ± 0.5 μs (0.349)
$T_{2,spin}$ ($\Gamma_{h,spin}$ (Hz))	1 ms (318)	1.2 ms (265)	5 ms (63.7)

TABLE V.1 – Temps de cohérence optique et de spin pour les différents échantillons de ^{171}Yb:YSO, à 3.5 K. Les valeurs sont données pour un système non polarisé, c'est-à-dire qu'aucune manipulation des populations de spin n'a été effectuée. La cohérence optique est donnée pour la transition 3g2e. Les mesures de $T_{2,spin}$ ont été réalisées par M. Businger à l'Université de Genève.

La cohérence de spin nucléaire a également été mesurée, pour évaluer la sensibilité des transitions de spin par rapport au dopage. Ces mesures, dont le protocole est décrit dans [66], ont été réalisées dans un résonateur pour coupler les échantillons aux excitations micro-ondes. Les valeurs obtenues par M. Businger à l'Université de Genève sont résumées dans la Table V.1. Ici encore, la réduction du dopage a un effet clair sur la cohérence, notamment pour l'échantillon le moins dopé qui présente une augmentation d'un facteur 5 par rapport aux deux autres. Cette évolution selon le dopage ne suit cependant pas exactement les valeurs de $T_{1,spin}$ déterminées à 3.5 K dans le Chapitre 4. En effet, pour un dopage décroissant, le temps de vie des transitions de spin variaient de 45 ms, à 680 et 890 ms. La forte augmentation entre 10 et 5 ppm ne suit pas la tendance de la faible variation de cohérence de spin (de 1 à 1.2 ms). Pour rappel, la relation (V.6) suivante lie les deux grandeurs qui nous intéressent :

$$\frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_1} + \Gamma_\phi \tag{V.6}$$

avec le dernier terme représentant la contribution des processus occasionnant un déphasage du système. La diffusion spectrale est peut être la cause du décalage entre T_1 et T_2 pour les transitions de spin. Pour tenter de réduire cet effet néfaste, des expériences de découplage dynamique ont été menées sur l'échantillon dopé à 2 ppm. La séquence XY n a été utilisée, avec n un multiple de 4. Plusieurs nombres d'impulsions π ont été implémentés, et une augmentation nette de la cohérence a pu être mesurée, comme il est visible en Figure V.11(haut). Après une forte amélioration des performances, la cohérence semble saturer avec le nombre d'impulsions, ce

qui est probablement dû à l'accumulation des erreurs sur les impulsions π. De plus, l'évolution en $\sqrt{n}$ est conforme à la limitation du système par la diffusion spectrale [134]. La Figure V.11(bas) présente le déclin obtenu pour la séquence XY 256, avec laquelle un $T_{2,DD}$ de 135 ± 26 ms a été obtenu, soit une augmentation d'un facteur 27. La diffusion spectrale est donc bien un phénomène limitant à la cohérence du système. Ici encore, le comportement de ^{171}Yb, ion paramagnétique, se rapproche de l'ion europium diamagnétique, qui présente un $T_{2,spin}$ de 19 ms à champ nul, et un $T_{2,DD}$ sous faible champ (48 G) de 474 ms [127]. Ces performances remarquables sont également à compléter par le fait que l'éclatement hyperfin dans l'europium est bien inférieur à ^{171}Yb, avec au maximum 160 MHz parmi tous les isotopes [296], contre environ 3 GHz dans le cas de l'ytterbium, ce qui est favorable pour une mémoire large bande. De plus, les moments dipolaires de transition de spin y sont bien plus élevés avec presque 4 ordres de grandeur de différence [108, 128]. Les applications nécessitant un couplage avec des photons micro-ondes seraient donc bien avantagées dans le système ^{171}Yb:YSO. Enfin, l'avantage majeur du système est qu'il peut être utilisé à champ nul, ce qui est un gain considérable par rapport à des systèmes comme l'erbium, qui ne présente des performances supérieures qu'à grand champ magnétique [92], et pour lesquels le $T_{2,spin}$ peut être court.

V.2.2 Influence de l'atmosphère de croissance

Pour évaluer l'influence de l'atmosphère de croissance sur le système, des mesures de $T_{1,spin}$ ont été effectuées sur deux échantillons ayant été réalisés sous 0 et 0.7% d'oxygène. Cette étude présente au Chapitre 4 avait révélé que les flip-flops étaient plus lents en présence d'O_2 lors de la croissance. En toute logique, $T_{2,opt}$ devrait lui aussi augmenter avec le taux d'oxygène, si les flip-flops entre ^{171}Yb voisins sont responsables de la diffusion spectrale. Il est alors très intéressant de savoir quelle valeur peut être atteinte en optimisant les conditions de tirage. Les déclins d'écho de photon selon l'atmosphère de croissance sont présentés en Figure V.12, avec 4g1e la transition interrogée, à 3.5 K.

Ici encore, tous les points expérimentaux sont mieux décrits avec une fonction exponentielle étirée. Les valeurs extraites des ajustements sont renseignées dans la Table V.2. Il apparaît tout d'abord que la variation n'est pas strictement croissante en fonction du pourcentage d'oxygène. En effet, l'échantillon correspondant à $PO_2 = 0.2\%$ présente un temps de cohérence inférieur à l'échantillon à 0%. Cela est potentiellement dû au fait que celui-ci est extrait du pied de la boule, région élaborée en fin de croissance comportant toujours plus de défauts, à cause de l'instabilité du tirage. La largeur inhomogène optique de cet échantillon était par ailleurs de 1.2 GHz, valeur la plus élevée dans tous les échantillons dopés à 2 ppm. En augmentant le taux en oxygène, et pour des $\Gamma_{inh,opt}$ très similaires, les deux autres échantillons présentent un temps de cohérence accru, jusqu'à atteindre la valeur de 1.46 ms, soit seulement 218 Hz de largeur homogène optique. Cette valeur remarquable révèle tout l'intérêt de l'optimisation des conditions de croissance pour exploiter au mieux les performances du matériau.

Étant donné que les largeurs inhomogènes optiques sont plus élevées pour la croissance réalisée sous oxygène, la densité de dislocation ne peut pas expliquer la variation de cohérence que nous observons. Tout comme pour l'évolution de $T_{1,spin}$, la variation de $\Gamma_{h,opt}$ n'est pas évidente à expliquer, et provient probablement d'une réduction des lacunes d'oxygène dans l'environnement des ions, induisant une réduction du désordre dans le cristal. De plus, si $T_{1,spin}$ augmente, cela signifie que les flip-flops sont moins rapides pour faire revenir le système à l'équilibre thermique, et donc la diffusion spectrale diminue.

Dans des échantillons de Eu:YSO, des comportements anormaux en terme de largeur homogène ont pu être identifiés dans certains échantillons [234]. Dans ces travaux, ce sont des modes de déphasage vus traditionnellement dans des matériaux désordonnés (comme le verre ou les

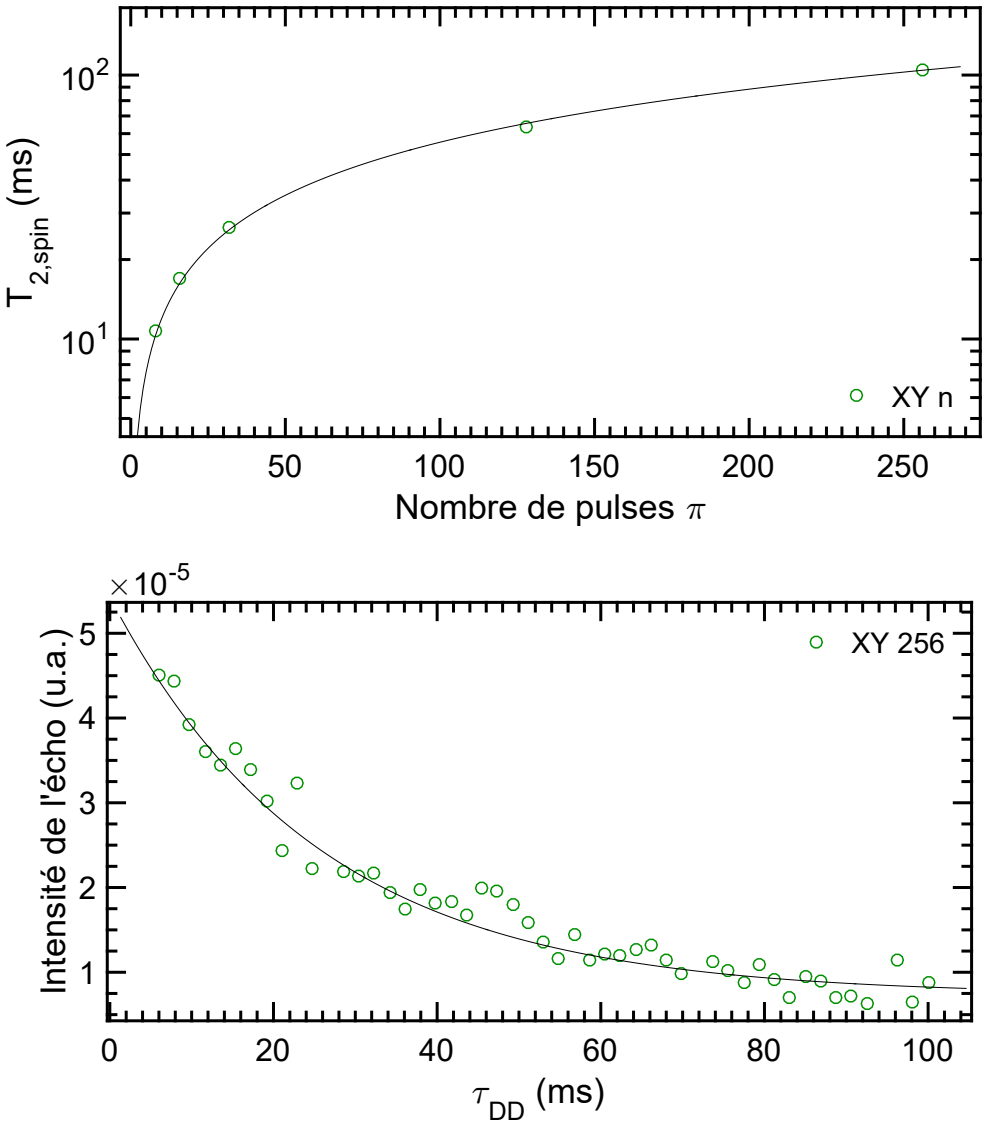


FIGURE V.11 – (Haut) Augmentation du temps de cohérence de spin en fonction du nombre d'impulsions π multiple de 4 utilisé pour effectuer le découplage dynamique. (Bas) Déclin d'écho de spin obtenu après découplage dynamique grâce à la séquence XY 256.

céramiques par exemple) qui sont mis en cause, notamment des modes TLS (Two level system). Cet effet a été observé dans Y_2O_3 dopé à l'europium [297], ainsi que dans des verres [298]. Les modes TLS ont la particularité d'imposer une variation linéaire de la largeur homogène en fonction de la température. L'étude de la cohérence en fonction de ce paramètre dans l'échantillon dopé à 2 ppm, menée plus tard dans ce Chapitre, pourra nous éclairer sur ce point.

PO_2 (%)	0	0.2	0.4	0.7
$T_{2,opt}$ ($\Gamma_{h,opt}$ (kHz))	1.10 ± 0.05 ms (0.289 ± 0.01)	793 ± 65 μs (0.401 ± 0.03)	1.02 ± 0.08 ms (0.311 ± 0.02)	1.46 ± 0.13 ms (0.218 ± 0.02)
x	1.64 ± 0.218	1.49 ± 0.348	1.68 ± 0.343	1.40 ± 0.313

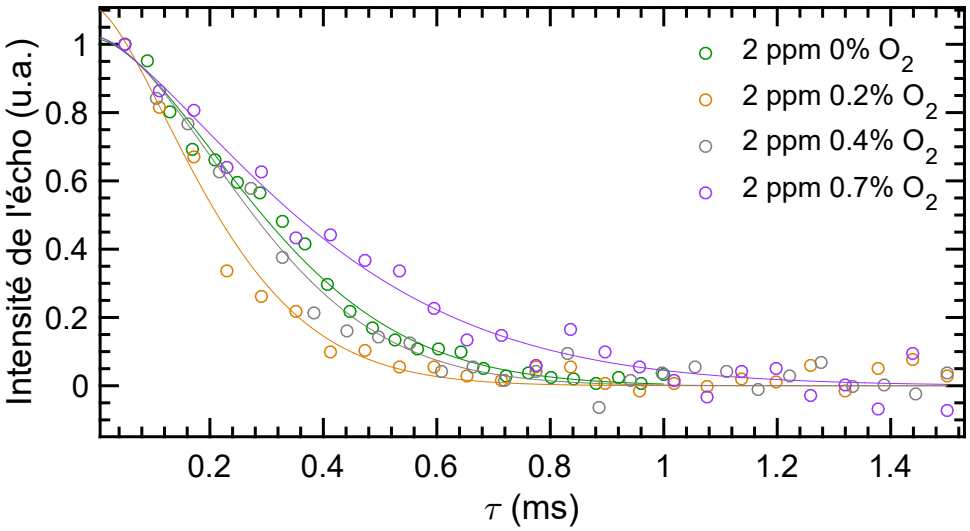


FIGURE V.12 – Déclin de l'écho dans la transition 4g1e selon le taux d'oxygène dans l'atmosphère de croissance. Tous les ajustements comportent un facteur de Mims différent de 1, pour prendre en compte la diffusion spectrale.

TABLE V.2 – Temps de cohérence optique et facteur de Mims selon le pourcentage d'oxygène dans l'atmosphère de croissance dans des échantillons de ^{171}Yb:YSO. La transition interrogée est 4g1e, à 3.5 K.

V.2.3 Étude de la transition interrogée

L'étude de $T_{1,spin}$ en fonction de la transition interrogée avait mis en lumière un comportement différent selon le dopage. En effet, pour les deux concentrations en ^{171}Yb les plus élevées, les trois types de flip-flops possibles entre les niveaux de l'état fondamental sont subis lors de la relaxation, et ce quelque soit le niveau initial. La structure énergétique de ^{171}Yb:YSO est rappelée en Figure V.13. Pour l'échantillon dopé à 2 ppm, les flip-flops sont moins importants, ce qui aurait pour effet limite de redistribuer les populations de spin, et favoriser les relaxations croisées lentes pour les transitions isolées. Ce mécanisme favoriserait au contraire un régime plus rapide pour les deux transitions à plus haute fréquence, qui présentent un recouvrement spectral important. Pour vérifier cette hypothèse, des échos de photons ont été créés dans les différentes transitions des trois échantillons.

Les différents temps de cohérence relevés pour les quatre transitions fortes du système ^{171}Yb:YSO selon le dopage sont présentés dans la Table V.3. Les mesures sont effectuées à 3.5 K, et les valeurs sont obtenues avec une exponentielle simple pour les dopages les plus élevés, et une fonction étirée pour l'échantillon dopé à 2 ppm. Pour ce dernier, le comportement entre les deux transitions les plus hautes en fréquence est très similaire, et l'écho ne varie pas en intensité entre 2g3e et 1g4e. À l'instar de $T_{1,spin}$, $T_{2,opt}$ présente une dépendance par rapport à la transition observée dans l'échantillon le moins concentré. Les trois déclins sont représentés en Figure V.13. Les deux transitions les plus isolées présentent une cohérence accrue par rapport aux autres. Cela est à rapprocher de l'étude menée sur le temps de vie des transitions de spin, qui suggère que si le $T_{1,spin}$ est limité par des flip-flops plus nombreux, alors les ions impliqués dans l'écho seront également plus perturbés par ces relaxations de manière indirecte. Ce constat est cohérent avec les résultats observés dans [102], où des temps de cohérence plus élevés sont obtenus en redistribuant les populations dans deux niveaux non voisins, et une cohérence réduite est observée en concentrant la population dans les deux niveaux de plus

haute fréquence de l'état fondamental. Même à très faible concentration, les relaxations croisées ont donc quand même une influence forte sur le système.

Transition	10 ppm	5 ppm	2 ppm
4g1e	268 ± 5 μs	628 ± 20 μs	**1.10 ± 0.05 ms** x=1.64
3g2e	277 ± 5 μs	**692 ± 20 μs**	911 ± 0,5 μs x=1.79
2g3e	313 ± 15 μs	640 ± 50 μs	-
1g4e	**344 ± 5 μs**	584 ± 15 μs	776 ± 32 μs x=2.09

TABLE V.3 – Temps de cohérence optique $T_{2,opt}$ pour les échantillons dopés à 2, 5, et 10 ppm selon la transition interrogée à 3.5 K. Les échantillons réalisés sous oxygène présentent les mêmes tendances que pour la croissance sans oxygène. Les valeurs en gras représentent le $T_{2,opt}$ le plus long pour chaque dopage. Les valeurs sont données pour une exponentielle étirée au dopage le plus faible, et le comportement est similaire pour les deux transitions à haute fréquence dans cet échantillon.

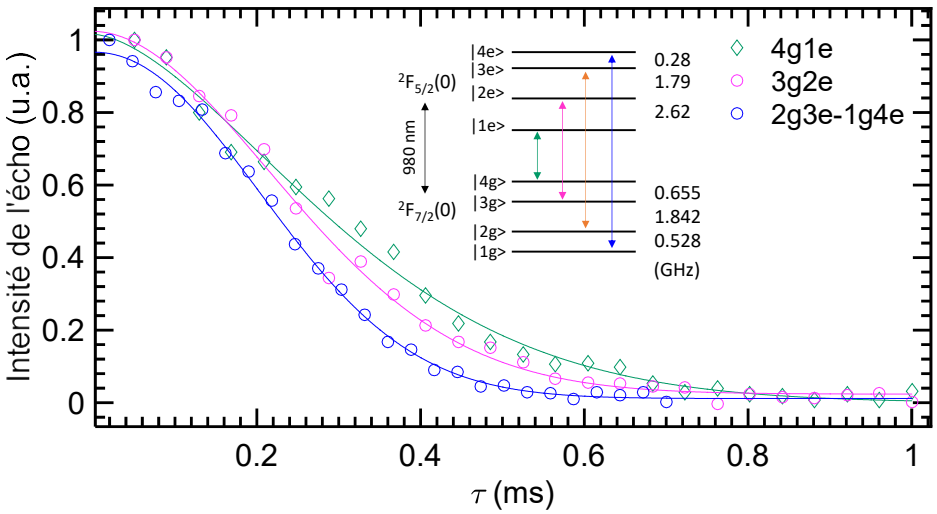


FIGURE V.13 – Déclin de l'écho selon la transition interrogée dans l'échantillon dopé à 2 ppm. Les deux transitions à plus haute fréquence ont un comportement similaire. Tous les ajustements comportent un facteur de Mims différent de 1, pour prendre en compte la diffusion spectrale. La structure énergétique de ^{171}Yb:YSO est rappelée en insert.

Un autre argument qui concerne directement les ions mis en jeu dans la mesure est également à prendre en compte. Bien que nous nous placions au point ZEFOZ pour réduire l'effet des perturbations magnétiques sur le système, le gradient de premier ordre de l'Hamiltonien par rapport au champ magnétique n'est pas nul sur une région infinie, comme il est visible en Figure V.14. Si une perturbation magnétique survient, trouvant par exemple son origine dans

l'environnement de l'ion actif, alors le point ZEFOZ sera perdu. La structure énergétique du système ^{171}Yb:YSO est représentée en fonction du champ magnétique, à partir des tenseurs g et A donnés dans [108]. La sensibilité au deuxième ordre de l'Hamiltonien de spin n'est pas nulle, et une courbure des niveaux peut être définie en fonction du champ magnétique. Cette grandeur S_2 peut être reliée au temps de cohérence grâce à l'équation (V.7) suivante [93, 108] :

$$(\pi T_2)^{-1} = S_1 \Delta B + \Delta B S_2 \Delta B \tag{V.7}$$

avec S_1 le gradient au premier ordre (nul au point ZEFOZ), et S_2 la contribution au deuxième ordre de l'interaction Zeeman. La sensibilité au deuxième ordre, ou courbure, est calculée pour les huit niveaux hyperfins du système ^{171}Yb:YSO, et les valeurs sont rassemblées dans la Table V.4.

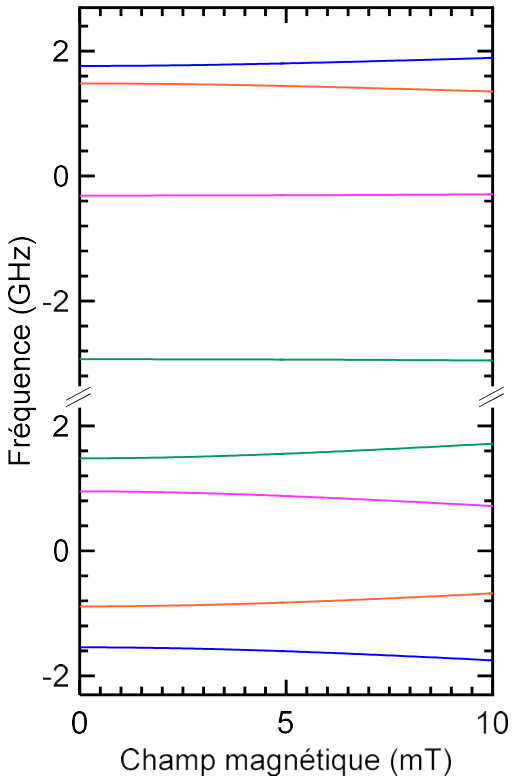


FIGURE V.14 – Calcul théorique de l'évolution des niveaux hyperfins fondamentaux et excités pour un champ magnétique appliqué selon $\vec{b}$. Les couleurs des paires de niveaux correspondent aux 4 transitions fortes, et sont les mêmes que dans la figure précédente.

ΔB représente les fluctuations magnétiques susceptibles de perturber la cohérence du système. Dans notre cas, il peut être intéressant de considérer la contribution des moments magnétiques des éléments constitutifs de la matrice, et notamment le noyau d'yttrium possédant un spin 1/2. Cette perturbation a été estimée à 3 μT et 8 μT dans YSO [93, 108]. Pour réaliser ce que peut concrètement engendrer ce genre de champ magnétique, le décalage en fréquence occasionné par un champ de 5 μT est calculé grâce aux valeurs de S_2, et est donné dans la Table V.4 pour chaque transition forte. Les signes + ou - signifient que les niveaux mis en jeu s'écartent ou se rapprochent. D'après ces calculs, il apparaît que les transitions isolées 3g2e et 4g1e sont moins sensibles aux fluctuations magnétiques que les deux autres. Cela signifie que ces processus de décohérence auront moins d'impact sur la largeur homogène. À noter également que le décalage en fréquence calculé est de l'ordre de la centaine de Hz, ce qui est du même ordre de grandeur que les différences entre les largeurs homogènes des quatre transitions. La dépendance de la

cohérence par rapport à la transition interrogée pourrait alors être expliquée à la fois par les relaxations croisées dans l'environnement des ions impliqués dans l'écho, mais également de la plus grande sensibilité de certaines transitions par rapport aux fluctuations magnétiques.

Niveau	$\|1g\rangle$	$\|2g\rangle$	$\|3g\rangle$	$\|4g\rangle$
S_2 (10^3 GHz.T^{-2})	0.9314	0.9306	1.149	1.150
Niveau	$\|1e\rangle$	$\|2e\rangle$	$\|3e\rangle$	$\|4e\rangle$
S_2 (10^3 GHz.T^{-2})	0.09242	0.07862	0.6516	0.6542
Transition	1g-4e	2g-3e	3g-2e	4g-1e
$\Delta\nu$(5 μT) (Hz)	+ 116.3	- 116.3	+ 90.06	- 90.06

TABLE V.4 – Sensibilité magnétique au deuxième ordre S_2 par rapport aux perturbations magnétiques pour les huits niveaux hyperfins d'intérêt, et décalage en fréquence pour un champ magnétique faible de 5 μT. Pour le calcul de S_2, les valeurs sont moyennées sur l'ensemble des directions de ΔB.

V.3 Comportement en température

L'évolution de la largeur homogène en fonction de la température est un outil précieux pour comprendre les mécanismes d'élargissement homogène au sein du cristal. De plus, d'après le Chapitre précédent, il serait possible d'obtenir une structure de trous secondaires simplifiée au dessus de 5 K. Cette configuration pourrait être utilisable en analyse spectrale photographique, sous condition de conserver des T_2 optiques longs à plus haute température. Notre étude se concentre alors sur les échantillons dopés à 2 et 10 ppm, qui présentent chacun un avantage particulier, respectivement une largeur homogène plus étroite à basse température, et un coefficient d'absorption plus élevé. L'objectif est de déterminer jusqu'à quelle température il est possible d'opérer, pour que $\Gamma_{h,opt}$ reste inférieure à 25 kHz. Cette valeur correspond à la largeur spectrale des canaux de communication radio-fréquence, et une largeur homogène plus élevée ne permettrait pas de les discriminer. Nous nous plaçons alors dans le "pire" cas, c'est à dire que les transitions interrogées sont celles qui présentent la valeur de Γ_h la plus large à 3.5 K. Ainsi, la température limite obtenue le sera pour toutes les fréquences adressables optiquement dans le cristal de ^{171}Yb:YSO.

La Figure V.15 présente quatre déclins de l'intensité de l'écho de photon à des températures différentes. Ces mesures sont effectuées dans le site II de l'échantillon dopé à 10 ppm, et la transition interrogée est 1g4e. Il apparaît que les déclins sont peu bruités, ce qui est synonyme d'une mesure stable même à plus haute température. Les courbes expérimentales sont ajustées à des exponentielles simples, comme à plus basse température pour cet échantillon. À noter que le T_2 obtenu à 4.5 K est de 425.6±2.7 μs. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle obtenue à 3.5 K. Nous expliquons cette variation par le changement de localisation de la tête laser sur la table optique. En effet, pour les mesures à plus faible température, le laser était situé sur un emplacement directement relié mécaniquement au cryostat, ce qui a pu engendrer des vibrations. La source laser a depuis migré sur une table optique isolée, ce qui pourrait expliquer cette différence de T_2. L'échantillon dopé à 2 ppm peut également être décrit avec

une exponentielle simple à plus haute température, et non plus avec une exponentielle étirée. Les constantes de temps étant plus courtes, l'effet de la diffusion spectrale se fait probablement moins ressentir.

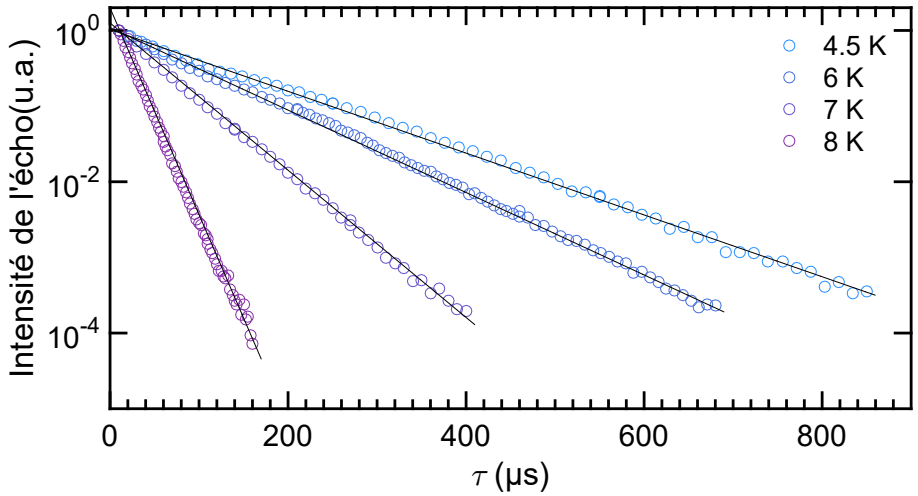


FIGURE V.15 – Déclin de l'intensité de l'écho de photon dans l'échantillon dopé à 10 ppm. La transition excité est 1g4e, dans le site II.

Le comportement de la largeur homogène en fonction de la température peut alors être tracé pour les deux échantillons, dans les deux sites spectroscopiques, de 4.5 à 12 K. La transition interrogée est 1g4e dans le site II, et 2g3e dans le site I. La Figure V.16(haut) illustre l'ensemble des valeurs obtenues. Les ajustements permettent de décrire les quatre jeux de points expérimentaux grâce à l'interaction Raman à deux photons non résonnants, selon l'équation $\Gamma_h(T) = \alpha_{Raman} T^9 + R_0$. Les paramètres obtenus sont les suivants, avec Γ_h en kHz :

- 10 ppm site I : $\Gamma_h(T) = 2.16 \times 10^{-7} \quad T^9 + 0.70$
- 10 ppm site II : $\Gamma_h(T) = 3.44 \times 10^{-8} \quad T^9 + 0.89$
- 2 ppm site I : $\Gamma_h(T) = 1.46 \times 10^{-7} \quad T^9 + 0.51$
- 2 ppm site II : $\Gamma_h(T) = 2.10 \times 10^{-8} \quad T^9 + 0.33$

Les coefficients α_{Raman} sont comparables pour un même site dans les deux échantillons, ce qui était également le cas pour la variation de la durée de vie du trou spectral en fonction de la température. Le couplage avec les phonons est cependant plus fort dans le site I, ce qui se traduit par une augmentation plus forte de la largeur homogène avec la température. De plus, $T_{1,opt} = 0.9$ ms dans le site I, contre 1.3 ms dans le site II, ce qui limite intrinsèquement le temps de cohérence dans les deux cas. Il est intéressant de remarquer que les données ne peuvent pas être décrites par une évolution en T^7, qui correspond à un élargissement par un déphasage Raman. Ici, l'évolution en T^9 correspondrait à une relaxation Raman, un processus plutôt de type $T_{1,spin}$. Γ_h semble atteindre un plateau en dessous de 5 K, ce qui trouve probablement son origine dans les perturbations engendrées par les flip-flops des ions $^{171}Yb^{3+}$ voisins. La valeur de T_2 à 3.5 K suit environ une loi en $1/\sqrt{n}$, avec n la densité d'ions dopants, ce qui corrobore cette hypothèse. Nous pouvons également remarquer qu'aucune composante linéaire n'est identifiable à basse température, qui serait le signe de la présence de modes TLS rencontrés dans certains échantillons de Eu:YSO [234].

Lorsque les interactions ion-phonon sont dominantes, il est intéressant de remarquer que la différence de Γ_h entre les deux dopages diminue avec la température. À 10 K, les largeurs homogènes obtenues sont particulièrement étroites, avec des valeurs de 33 et 27 kHz pour

les dopages de 10 et 2 ppm respectivement dans le site II, soit des T_2 de 9.5 et 11.8 μs. Comme illustré en Figure V.16(bas), de telles propriétés permettent au système ^{171}Yb:YSO d'approcher sérieusement les largeurs obtenues pour des ions non Kramers moins sensibles aux perturbations électromagnétiques, tels que Eu^{3+} dans YSO. L'évolution de la largeur homogène dans ce système en fonction de la température est tracée entre 5 et 12 K, selon les paramètres extraits de [98,234]. Le mécanisme d'élargissement dominant est également le processus Raman, qui évolue en T^7 dans le cas des ions non Kramers. Dans cet échantillon dopé à 1% en ions Eu^{3+}, $\Gamma_h = 18$ kHz à 10 K, ce qui équivaut à un temps de vie de cohérence de 18 μs. Cette valeur se porte à 4.5 μs (70 kHz) dans le site I. Le point ZEFOZ à champ nul permet donc à ^{171}Yb:YSO de rivaliser avec un tel système à haute température, malgré un spin électronique non nul. De plus, la limite des 25 kHz n'est franchie qu'aux alentours de 10 K, ce qui laisse imaginer une utilisation de la structure de trous spectraux simplifiée à 5 K. À cette température, les largeurs homogènes pour les deux échantillons sont de 415 et 790 Hz, ce qui est très étroit, et permettrait largement d'effectuer de l'analyse spectrale photographique de signaux radio-fréquences.

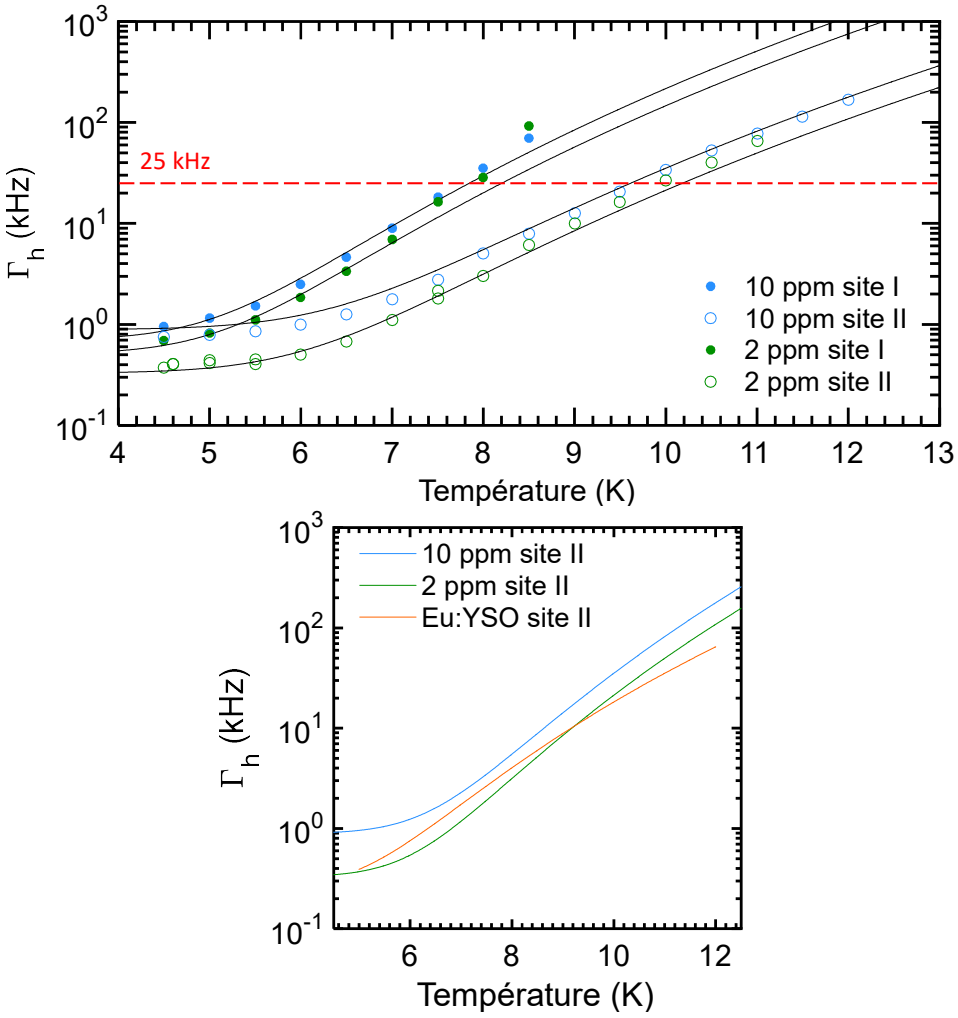


FIGURE V.16 – Évolution de la largeur homogène dans les échantillons dopées à 10 et 2 ppm, dans les deux sites spectroscopiques. La transition étudiée est 1g4e dans le site II, et 2g3e dans le site I (haut). Comparaison avec le comportement en température de la largeur homogène dans Eu:YSO entre 5 et 12 K, d'après [98,234] (bas).

V.4 Potentiel pour les applications en technologies quantiques

Le Chapitre précédent nous a permis de démontrer des temps de vie des transitions de spin particulièrement longs dans ^{171}Yb:YSO. Dans le cas d'une mémoire quantique utilisant un peigne spectral, comme l'AFC, la structure sur laquelle diffracte le photon peut ainsi rester intacte longtemps. Grâce aux largeurs homogènes optiques de l'ordre de 300 Hz obtenues dans l'échantillon dopé à 2 ppm, la résolution accessible pour réaliser un peigne est la plus élevée pour un ion Kramers à champ magnétique nul. De plus, avec un $T_{2,optique}$ aussi long, des architectures ne s'appuyant que sur les transitions optiques pour stocker l'information seraient envisageables [173]. Une étude du temps de vie de cohérence à très basse température pourrait être menée pour explorer ce régime si particulier. La polarisation des populations dans certains niveaux pourrait ouvrir la porte à de toutes nouvelles possibilités, comme dans le cas du DEOP [102], et des T_2 très longs.

La structure de trous complexe a semblé constituer un obstacle à l'analyse de signaux RF, ce qui a pu être contourné en étudiant le système au dessus de 5 K. Un trou secondaire et deux anti-trous seulement sont alors créés, ce qui simplifie considérablement la structure. Une des motivations de ce Chapitre était donc de savoir si des largeurs homogènes étroites pouvaient être obtenues dans de telles conditions. À 5 K, les largeurs homogènes des échantillons dopés à 2 et 10 ppm sont respectivement de 415 et 790 Hz, valeurs qui sont largement en dessous de

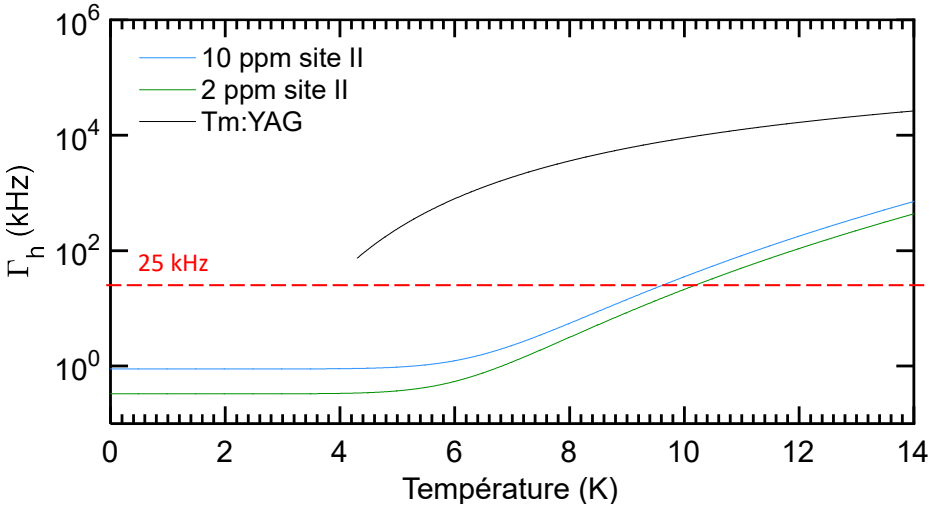


FIGURE V.17 – Comparaison de $\Gamma_{h,opt}$ en fonction de la température pour les échantillons de ^{171}Yb:YSO dopés à 2 et 10 ppm dans le site II (transition 1g4e), et un échantillon de Tm:YAG dopé à 0.2%. Les courbes sont extraites des ajustements aux points expérimentaux de la Figure V.16, ainsi que de mesures par creusement de trous spectraux entre 4.3 et 20 K pour le système à base de thulium [272].

la température entre 4.3 et 20 K pour ce matériau [272], dans lequel les interactions Raman ne sont pas le processus de relaxation dominant à haute température. En effet, lorsque la transition $^3H_6(1) \leftrightarrow {}^3H_4(1)$ est excitée optiquement à haute température, la relaxation se fait via le processus direct. L'écart énergétique du niveau fondamental avec le niveau de champ cristallin le plus proche $^3H_6(2)$ est de seulement 27 cm^{-1}, d'un ordre de grandeur plus faible que

dans ^{171}Yb:YSO. Si le système à base de thulium permet d'accéder à une largeur homogène de l'ordre du kHz autour de 2 K, le processus direct impliquant une évolution en $(e^{\Delta E/k_B T} - 1)^{-1}$ ne permet déjà plus d'être en dessous de 25 kHz à 5 K. En effet, la largeur homogène à cette température est de 240 kHz, et atteint les 9 MHz à 10 K. Pour travailler à haute température, le système ^{171}Yb:YSO présente donc un avantage certain. Il est toutefois difficile d'estimer les performances en analyse spectrale à partir des seules données spectroscopiques présentées ici. Des simulations prenant en compte ces différentes grandeurs, ainsi que les spécificités de l'analyseur photographique pourront être menées, et éventuellement des essais en laboratoire. Des études sur le matériau en lui-même pourront être effectuées pour déterminer le meilleur compromis entre densité optique et bande passante.

V.5 À retenir

⇒ La technique de l'écho de photon permet d'interagir de manière cohérente avec les ions, et de déterminer le temps de vie de cohérence T_2. Ce dernier a été déterminé pour différents dopages, atmosphères de croissance, et transitions. Une concentration faible d'ions dans un cristal élaboré sous oxygène permet d'obtenir les largeurs homogènes les plus étroites, atteignant jusqu'à 230 Hz, ce qui est prometteur pour une utilisation en tant que mémoire quantique. Une fréquence de Rabi d'environ 300 kHz est déterminée à la puissance de travail.

⇒ Lorsque le dopage est réduit, une augmentation de la cohérence optique et de spin est mise en évidence. Une forte influence de la diffusion spectrale est identifiée pour l'échantillon dopé à 2 ppm, et une séquence de découplage dynamique a permis d'améliorer $T_{2,spin}$ d'un facteur 27.

⇒ Une atmosphère de croissance plus riche en O_2 semble favoriser une largeur homogène optique étroite. Pour les deux dopages les plus élevés, $\Gamma_{h,opt}$ est indépendante de la transition interrogée, ce qui n'est plus le cas dans l'échantillon dopé à 2 ppm, dans lequel les transitions de plus haute fréquence possèdent une largeur homogène plus élevée. Ce phénomène est expliqué par la perturbation engendrée par les différents régimes de flip-flops dans l'environnement après excitation des transitions pouvant se recouvrir spectralement ; mais aussi par la sensibilité aux perturbations plus prononcée de ces mêmes transitions de plus haute fréquence. Cela semble indiquer que même à dopage faible, les flip-flops entre ^{171}Yb voisins sont la contribution principale à la diffusion spectrale.

⇒ Lorsque la température augmente, l'élargissement homogène se produit selon le processus Raman de relaxation à deux phonons, et ce dans les échantillons dopés à 2 et 10 ppm. Une largeur homogène inférieure à 25 kHz peut être obtenue jusqu'à environ 10 K, température à laquelle les propriétés de ^{171}Yb:YSO sont comparables à celles d'un ion non Kramers.

⇒ La température d'utilisation potentielle de l'échantillon dopé à 10 ppm en analyse photographique est de 5 K, sélectionnée pour la structure simplifiée obtenue par creusement de trous spectraux. Dans cette configuration, la largeur homogène est d'environ 800 Hz, ce qui est de trois ordres de grandeur inférieur à la valeur obtenue dans le système Tm:YAG.

Chapitre VI

Étude spectroscopique de ^{171}Yb dans la matrice $LiNbO_3$

Ce chapitre est le fruit d'une collaboration avec l'équipe de Roman Kolesov et Jörg Wrachtrup, Université de Stuttgart. Les notations des niveaux hyperfins diffèrent des chapitres précédents par soucis d'harmonisation avec l'article "Photon echo, spectral hole burning, and optically detected magnetic resonance in $^{171}Yb^{3+}$:$LiNbO_3$ bulk crystal and waveguides", soumis pour publication dans le journal *Physical Review B* [299].

VI.1 Intérêt de $LiNbO_3$

VI.1.1 Motivation

L'intérêt d'utiliser l'isotope ^{171}Yb a été largement décrit dans les chapitres précédents, et réside principalement dans ses propriétés d'ion Kramers, tout comme Nd^{3+}, ou Er^{3+} [94]. En effet, la possibilité d'accéder à un point ZEFOZ à champ nul, ainsi que d'adresser facilement sa structure hyperfine riche par laser dans le YSO, ont permis de mettre en lumière de très longs temps de cohérence. La possibilité d'avoir des performances intéressantes à champs nul laisse entrevoir un potentiel d'application comme le couplage à des résonateurs supraconducteurs [108], dont l'efficacité diminue avec le champ. Des bandes passantes modulables, selon la concentration, le co-dopage [253], ou la matrice utilisée, peuvent également être obtenues, voir Table VI.1. L'inconvénient majeur d'utiliser les terres rares dans des cristaux massifs est que la force des transitions optiques est souvent faible. Cela pose notamment problème lorsque le système considéré s'approche de l'ion unique. L'émission de l'ion se fera en effet de manière très faible, mais également avec des constantes de temps très lentes, pouvant approcher la limite radiative. L'acquisition de données dans une telle expérience se révèle très difficile, tant le rapport signal/bruit est faible.

Plusieurs solutions technologiques sont étudiées pour palier à ce problème. Elles ont aussi l'avantage de miniaturiser les montages expérimentaux, avec des circuits sur puce très intéressants pour de potentielles applications industrielles [300]. Des résonateurs peuvent par exemple être utilisés pour augmenter le taux d'émission spontanée de l'ion d'intérêt. Cette augmentation est donnée par le facteur de Purcell F_P, obtenu par l'équation (VI.1), donnant à une constante près le rapport entre les densités d'état sans et avec cavité. λ est la longueur d'onde du photon incident, n est l'indice de réfraction du milieu, Q est le facteur de qualité de la cavité, et V est le volume de mode :

$$F_P = \frac{3}{4\pi^2} * (\frac{\lambda}{n})^3 * (\frac{Q}{V}) \tag{VI.1}$$

Le facteur de qualité Q est un indicateur du temps pendant lequel le photon reste dans la cavité. Un des matériaux de choix pour l'élaboration de cavités est le niobate de lithium $LiNbO_3$ (qui sera noté LN dans la suite du chapitre), qui s'est imposé dans de nombreux domaines grâce à un développement majeur dans sa fabrication en couches minces [301–303]. Une des propriétés phares de cet oxyde est son coefficient électro-optique élevé, ce qui permet de varier son indice de réfraction en fonction du champ électrique appliqué, et en fait par ailleurs un excellent matériau constitutif pour modulateur électro-optique, compatible avec les technologies CMOS [304], présentes dans la plupart des processeurs modernes. L'équation (VI.1) permet de saisir toute l'importance de cette propriété, car s'il est possible de changer l'indice de réfraction du milieu, des applications couplant cet effet à des cavités peuvent être imaginées, le facteur de Purcell étant relié au cube de l'indice de réfraction.

Système	f (10^{-6})	λ (nm)	Γ_{inh} (GHz)	Γ_h (kHz)
^{171}Yb:LN 50 ppm	0.55	981	50	35
Yb:YAG 500 ppm [135]	1.1	967	3.6	-
^{171}Yb:YSO 10 ppm [102]	0.37	981	0.55	1
^{171}Yb:YVO 100 ppm [136]	15.8	984	0.28	-
Er:LN 80 ppm [123]	1.4	1532	180	700
Er:YSO 15 ppm [63]	0.26	1536	0.18	106
Tm:LN 0.1% [130]	4.0	783	90	28
Pr:LN 0.1% [94]	0.08	618	1700	80
Pr:YSO 200 ppm [96]	0.3	606	4.4	2.9

TABLE VI.1 – Comparaison de différents systèmes constitués d'ions Yb ou de la matrice $LiNbO_3$, à basse température et champ magnétique nul. Pour Er et Pr, des valeurs sont données dans le YSO à titre indicatif.

Les principales propriétés optiques intéressantes pour les applications d'optique intégrée sont listées ci-dessous, et sont expliquées en détail dans [305] :

- Transparence : 400 nm - 5 μm, et faibles pertes jusqu'à 12 μm
- Effet électro-optique linéaire (effet Pockels) : l'indice de réfraction change avec le champ électrique appliqué. Cette propriété est par exemple intéressante pour réaliser des interrupteurs dans des circuits intégrés.
- Génération de seconde harmonique : la longueur d'onde du faisceau incident est doublée lors du passage dans le cristal. Tout comme l'effet électro-optique, cette propriété est due à une susceptibilité électrique non linéaire de second ordre élevé $\chi^{(2)}$, reliant un champ électrique E et la polarisation induite P par la relation $P = \epsilon_0 * (\chi^{(1)} * E + \chi^{(2)} * E^2 + ...)$.

De nombreuses terres rares ont été associées au LN, d'abord pour développer des lasers, et plus récemment dans d'autres domaines. Par exemple l'erbium a été étudié dans des résonateurs en forme de disque pour des interfaces spin-photon [306], ou encore l'ytterbium dans le cas de mémoires quantiques [307], ou de génération déterministe de photons uniques [308], dont le montage est illustré en Figure VI.1. Y est présenté un exemple d'architecture couplant un résonateur ainsi qu'un guide d'onde en LN dans lesquels des ions ytterbium ont été implantés. Des électrodes complètent le système, permettant de générer des impulsions en champ électriques. Celles-ci sont utilisées pour accorder et désaccorder rapidement la fréquence de la cavité à la fréquence des ions (5 µs pour commuter) et ceci de manière contrôlée.
Différents matériaux ont récemment émergé pour la fabrication de résonateurs couplés à des terres rares : des ions ^{171}Yb en trace dans YVO_4 ont pu être initialisés puis détectés grâce

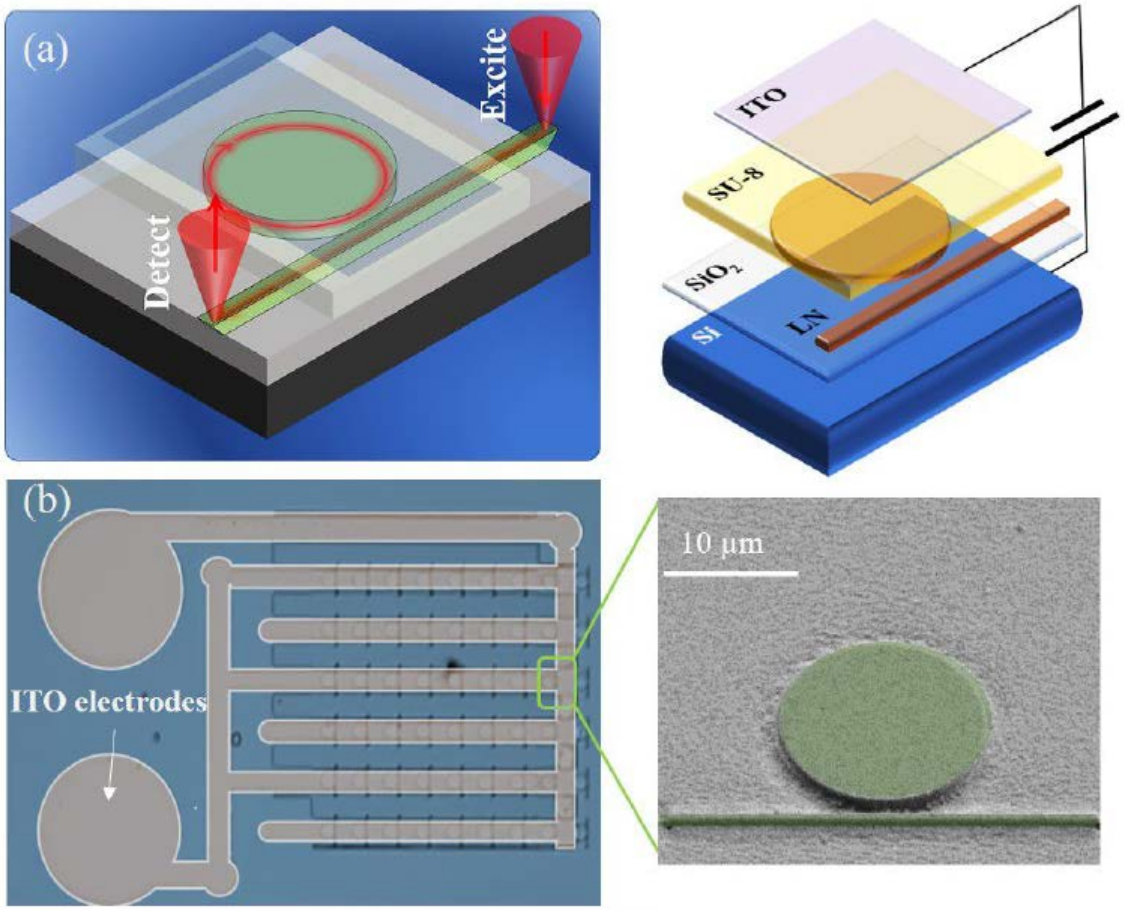


FIGURE VI.1 – Caractérisation de micro-disques de LN implantés par des ions ytterbium. Le facteur de qualité est ici au maximum de 2.4×10^5. (a) Le système est composé d'une couche de silice amorphe, sur laquelle un disque et un guide d'onde en LN implanté sont fabriqué par lithographie et attaque chimique. Une couche inerte de résine SU-8 est ensuite déposée, suivie de la couche en ITO servant d'électrode. Le laser se propage le long du guide et interagit de manière évanescente avec le disque. (b) Observation au microscope optique et au SEM des disques [308].

à l'élaboration d'une cavité de section triangulaire par gravure par faisceau d'ion [51]. Des cristaux d'YSO dopés à l'erbium et au néodyme ont également servi de résonateur, en y détaillant une cavité à rainures de section triangulaire par la même méthode [49, 50], afin d'améliorer l'efficacité des mémoires quantiques et les possibilités d'intégration. Cependant, ces matériaux souffrent pour l'instant d'un manque de maturité technologique par rapport à LN. Les pertes y sont trop élevées, et le volume de mode important ne peut pas être compensé. Le facteur de qualité Q est donc encore loin des valeurs atteintes pour le niobate de lithium. Par exemple, une valeur de 10^4 a pu être mesurée pour une cavité de ^{171}Yb:YVO [51], ou encore de 7.3×10^4 pour des cavités en silicium couplée à un cristal de Er:YSO [309], bien inférieurs aux facteurs de qualité de LN, avec des résonateurs aux Q allant jusqu'à 10^7 [52,310]. De plus, pour réduire V dans ce matériau, et augmenter F_P, les architectures s'orientent de plus en plus vers des nano-résonateurs, qui sont désormais réalisables grâce aux nombreuses avancées technologiques concernant $LiNbO_3$. En général, les résonateurs en anneaux possèdent des Q supérieurs aux résonateurs de Bragg, qui offrent cependant une tolérance plus grande pour l'accord en fréquence de résonance. La matrice $LiNbO_3$ permet donc une grande versatilité en terme d'applications.

Une autre technologie particulièrement étudiée pour augmenter les performances des ions de

terres rares sont les guides d'ondes, qui permettent de concentrer la lumière grâce à une différence d'indice de réfraction entre les milieux de propagation et le substrat. Les résonateurs sont souvent couplés à des guides d'ondes, mais ceux-ci peuvent être utilisés seuls. Des réflexions totales internes successives sont utilisées, et les pertes lors de la propagation sont généralement de l'ordre de 1 dB.cm^{-1} [311]. Ces dernières peuvent également survenir lors de l'injection de la lumière. Il est intéressant d'utiliser des guides d'onde dans le cas d'un émetteur qui absorbe peu, car par rapport à une propagation du faisceau en espace libre, la longueur de Rayleigh n'est plus un problème. Cette zone dans laquelle le rayon du faisceau est suffisamment faible autour du point de convergence (à moins de $\sqrt{2}$ fois le rayon minimal), peut poser problème lorsque des échantillons longs sont utilisés, dans le but d'augmenter le coefficient d'absorption. En effet, il y aura différentes densités de puissance en fonction de la position dans le barreau par rapport au point de focalisation. Le guide d'onde permet alors d'avoir une grande intensité de faisceau, homogène sur une longueur importante, aux pertes près.

Avec un indice très élevé, le silicium et ses dérivés sont bien sûr des candidats de taille, et des résonateurs couplés à des guides d'onde en nitrure de silicium ont par exemple pu être mis sur puce pour améliorer les performances d'ions ytterbium [312]. Dans ce domaine encore, le niobate de lithium est largement répandu pour la fabrication de guides d'ondes, souvent couplé à une couche isolante de type SiO_2 pour maximiser le confinement de la lumière par différence d'indice, ou bien diffusé par du Ti pour créer un gradient d'indice proportionnel à la diffusion du métal dans la couche [313]. Les pertes dans ce genre de matériau sont de l'ordre de 2.7 dB.m^{-1} aux longueurs d'onde télécom, et de 6 dB.m^{-1} dans le visible, ce qui est très faible, et explique l'obtention de facteurs de qualité Q élevés. Des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur SiO_2 sont même commercialisées. De nombreuses applications ont pu être explorées, comme des mémoires AFC dans des guides de Tm,Ti:LN [171, 314], ou bien de Er,Ti:LN [315], ou encore de l'optique intégrée avec du Tm:LN [316]. Quelques études d'applications des guides d'onde dopés terres rares utilisent d'autres matériaux, comme par exemple de la transduction micro-onde vers optique grâce à ^{171}Yb dans YVO_4 [55].

L'utilisation de telles plateformes intégrées permet donc de contrecarrer la faible absorption des ions de terres rares, mais l'effet Purcell et la fabrication en elle-même sont bien souvent à l'origine de propriétés dynamiques (T_1 et T_2) moindres. Par exemple, la rugosité des motifs fabriqués peut être à l'origine d'une diffusion de la lumière, et donc de pertes. La proximité avec la surface peut aussi affecter différentes grandeurs telles que les largeurs inhomogènes et homogènes, comme il a été observé pour l'erbium intégré dans des dispositifs en YSO [309, 317]. Il est donc nécessaire d'établir une référence claire dans les cristaux massifs, pour comprendre précisément d'où viennent les pertes dans ces structures. Des études sur les ions de terres rares dans la matrice LN ont déjà été menées en vue d'applications dans les technologies quantiques, et ont permis une connaissance approfondie des ions erbium [123, 318] et thulium [129, 130], avant intégration. Quelques propriétés de ces ions sont résumées en fin de la Table VI.1. L'ytterbium pour les technologies quantiques a pu être étudié d'autres matrices qu'YSO : des études dans le YAG [135], dans le $CaWO_4$ [319], ou dans YVO_4 [136] ont été effectuées mais la photonique intégrée dans ces matériaux reste exploratoire. Dans le cas du LN, une seule étude spectroscopique concernant les isotopes à spin nucléaire nul de l'ytterbium a été menée par Kis et al. [320]. Des échantillons de LN stœchiométrique et congruent sont comparés, et des T_1 d'environ 400 μs et des T_2 de 15 ns sont obtenus à haute température (10 K) pour la transition $^2F_{7/2} \leftrightarrow {}^2F_{5/2}$. Une étude approfondie des performances du matériau massif semble donc essentielle, à l'heure où les terres rares et LN sont en plein essor, avec notamment des études récentes sur le potentiel du système Yb:LN sous forme de guide d'onde [321], avec des progrès notables sur la rugosité en surface et la compréhension de la diffusion de l'ytterbium dans le matériau. De plus, les propriétés de l'isotope ^{171}Yb dans LN sont totalement inconnues, ce qui complète la motivation pour les travaux qui vont

suivre. Des mesures complémentaires ont été menées en collaboration avec l'équipe de Roman Kolesov, Université de Stuttgart, sur des guides d'onde en niobate de lithium sur couche isolante (SiO_2-Si, formant une structure appelée LNOI pour lithium niobate on insulator), dans lesquels des ions de $^{171}Yb^{3+}$ ont été implantés. La comparaison entre le monocristal et le guide d'onde sera un outil précieux pour estimer le potentiel d'intégration des ions $^{171}Yb^{3+}$.

VI.1.2 Échantillons utilisés

Le niobate de lithium est une matrice bien connue dans les cristaux massifs pour l'optique. Sa croissance peut se faire par la méthode Czochralski, comme détaillé dans le Chapitre 2, selon une composition congruente. Pour élaborer des échantillons stœchiométriques, il est nécessaire de faire une croissance à partir d'un solvant. Dans le cas congruent, le système est amoindri en lithium, ce qui engendre des défauts intrinsèques dans le cristal. Ce déficit peut être expliqué par le fait que les ions lithium Li^+ forment des liaisons plus ioniques que les ions niobium Nb^{5+}, et migrent plus facilement lors de la croissance [322]. Ici, le rapport $\frac{[Li]}{[Li]+[Nb]}$ est de 48.5%, et la concentration en ^{171}Yb est de 50 ppm.

La structure cristalline du LN appartient au groupe d'espace C_{3v} (R3c, n°161), et est non centro-symétrique en dessous de sa température de Curie (1210°C environ pour la composition congruente [323]), au delà de laquelle LN passe de ferro-électrique à para-électrique, et devient centro-symétrique. Le réseau rhomboédrique de la phase à température ambiante peut également être décrit par une maille plus simple hexagonale avec $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ (a = b, et $\widehat{\vec{a}\vec{b}} = 120°$), ce dernier étant orthogonal aux deux autres [305], illustrée en Figure VI.2, grâce au logiciel Vesta (https://jp-minerals.org/vesta/en/). Des analyses par diffraction de rayons X ont permis de déterminer les paramètres de maille ($a = 5.148$ Ået $c = 13.863$ Å [324]). Le site d'insertion des ions terres rares dans la matrice niobate a donné lieu à de nombreuses études, les deux ions Li^+ et Nb^{5+} ayant des rayions ioniques effectifs relativement proches (74 et 64 pm, en coordination 6), et possédant un polyèdre de coordination octaédrique. Des études en RBS (Rétrodiffusion de Rutherford) ont démontré que les lanthanides s'insèrent dans les octaèdres des ions lithium, dans une position légèrement décalée vers le plan d'oxygènes le plus proche [325], et excluent totalement la possibilité de trouver ces ions en substitution du niobium. La spectroscopie des différents sites de l'ion erbium a pu nuancer cette étude, en attribuant une fraction des ions terres rares aux sites niobium [326]. Cependant, l'augmentation de la concentration en Er et la réduction de la fraction en Li dans différents échantillons ont la même signature spectrale, ce qui indique bien que le site préférentiel de substitution est celui du lithium. Enfin, il a été démontré par luminescence que dans un système Yb:LN, 10% des ions ytterbium forment des paires qui se substituent à des paires Li-Nb placées le long de l'axe $\vec{c}$ (distants de $3\mathring{A}$), et que le reste des Yb est dispersé aléatoirement dans la maille lithium [327]. Ce n'est qu'à partir de plusieurs % atomiques que les sites niobium commencent à être plus peuplés [328].

Li^+ et Nb^{5+} sont tous deux en symétrie axiale C_3, ce qui devrait se retrouver pour l'ion dopant ^{171}Yb. Il a cependant été montré par RPE que des défauts dans la maille peuvent changer la symétrie, et la réduire à C_1 localement. Ces défauts peuvent être des lacunes, ou des impuretés, chargées ou non. Des analyses RPE sur des échantillons quasi-stœchiométriques ont également permis de mettre en lumière des sites non équivalents, qui ne peuvent être identifiés dans les raies larges des échantillons congruents [329, 330].

L'échantillon utilisé est détaillé dans le Chapitre 2. L'utilisation du cristal dans les cryostats s'est révélée assez difficile, à cause de la section intacte réduite dans laquelle le faisceau pouvait

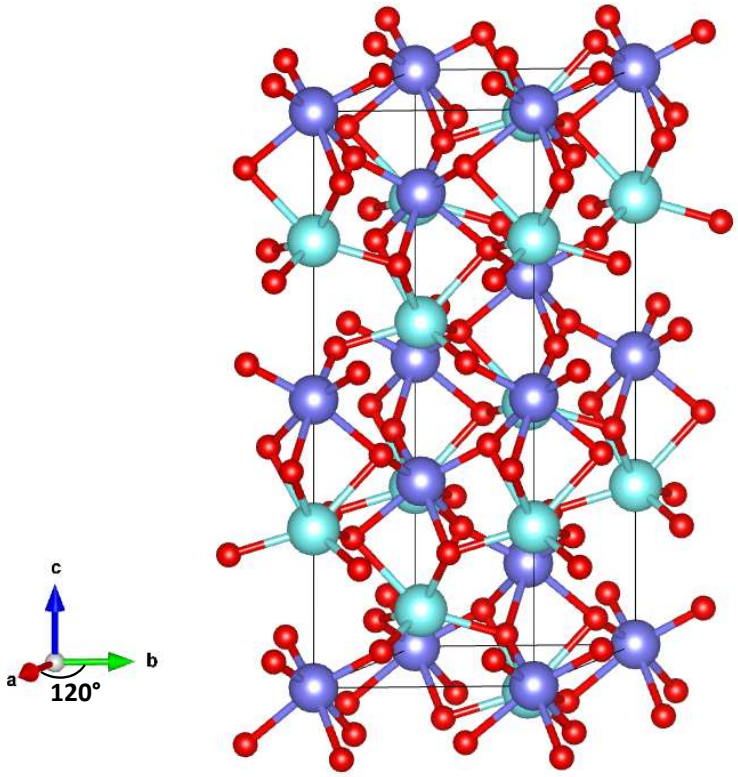


FIGURE VI.2 – Maille hexagonale représentée grâce au logiciel Vesta. Les ions Li^+ sont représentés en bleu, les ions Nb^{5+} sont en violet, et les oxygènes sont en rouge.

se propager, voir Figure II.17, entourée de nombreuses fractures. Deux cryostats ont été mis à contribution pour cette étude : Charlie a été utilisé pour les mesures à champ nul et en température, d'absorption, de SHB, et d'échos de photons à 2 et 3 impulsions, et Alice a permis de déterminer la structure SHB sous champ magnétique. La longueur d'onde centrale utilisée est de 980.5 nm, soit 305.750 THz, dans le vide. Le montage expérimental ne diffère pas par rapport à celui utilisé pour les mesures dans le YSO des Chapitres précédents.

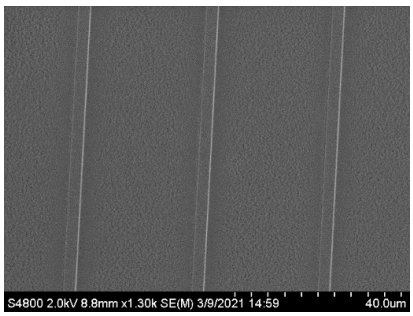


FIGURE VI.3 – Clichés SEM des guides d'onde réalisés dans LNOI.

Les ions ytterbium ont été implantés dans les guides d'onde en LN avec une énergie caractéristique de 1.5 MeV, et une fluence de 10^{12} ions.cm^{-2}. Un recuit de la structure ainsi obtenue est effectuée pendant 8 h à 700 °C. La concentration en ion ^{171}Yb est estimée à 3 ppm, bien inférieure aux 50 ppm de l'échantillon monocristallin. Comme pour ce dernier, il est important d'avoir un grand volume pour maximiser l'excitation des ions. Les guides d'onde sont

de longueur 8 mm, et leur mise en forme est réalisée par lithographie électronique, et gravure. Pour plus de détail sur la préparation de ces structures, se référer à [308]. Un cliché SEM des guides d'onde est présenté en Figure VI.3.

VI.2 Absorption et émission

Dans un premier temps, un spectre d'absorption de l'échantillon monocristallin a été mesuré. Celui-ci a été enregistré à 10 K, pour éviter tout creusement de trou spectral à plus basse température. La Figure VI.4 permet d'observer l'absorption de ^{171}Yb selon deux polarisations de la lumière incidente, parallèle (en bleu) et perpendiculaire (en rouge) à $\vec{c}$. Les points expérimentaux sont ajustés à des fonctions lorentziennes. À la différence de YSO, la matrice LN ne permet pas de résoudre les 16 transitions optiques de l'ion, et des largeurs inhomogènes de 50 GHz ont été mesurées pour E // $\vec{c}$, et 45 GHz pour l'autre polarisation. Ces largeurs sont en accord avec les mesures menées sur l'isotope à spin nul dans LN, avec $\Gamma_{inh} \approx 30$ GHz pour l'échantillon stœchiométrique, et 60 GHz pour l'échantillon congruent, mesures n'ayant une résolution que de 6 GHz. Ces largeurs inhomogènes sont bien plus importantes que dans d'autres matrices cristallines, mais restent inférieures aux valeurs enregistrées pour d'autres ions dans LN. De plus, une largeur inhomogène élevée peut être plus avantageuse dans certains protocoles de mémoires quantiques, procurant une bande passante plus large. Cependant, le coefficient d'absorption demeure faible. Un spectre d'émission est enregistré à 11 K, après avoir

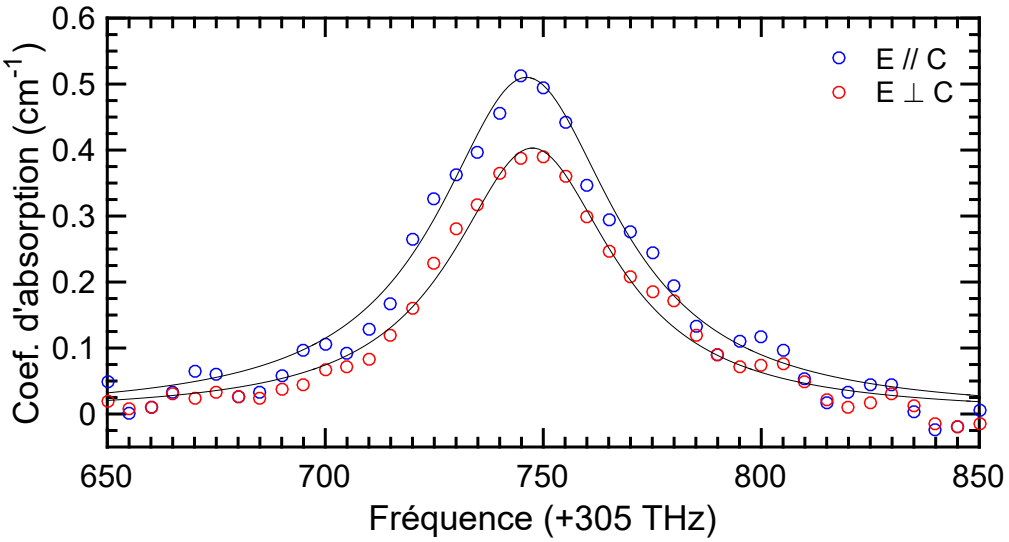


FIGURE VI.4 – Spectre d'absorption pour une polarisation de la lumière incidente parallèle (bleu) ou perpendiculaire (rouge) à $\vec{c}$, à T = 10 K. Chacune des courbes est ajustée en noir à une fonction lorentzienne.

excité le système à 957 nm, et est visible sur la Figure VI.5. Il est alors possible d'identifier les transitions correspondantes aux multiplets du niveau fondamental $^2F_{7/2}$. En effet, le pic à 980 nm correspond à la transition $^2F_{5/2}(0) \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$, et les pics à 1005 nm, 1027 nm, et 1060 nm correspondent aux relaxations vers les niveaux $^2F_{7/2}(1)$, $^2F_{7/2}(2)$, et $^2F_{7/2}(3)$ respectivement, en accord avec la littérature [320,331]. Le temps de vie de la population dans l'état excité T_1 est de 440 ± 5 μs. Cette valeur est cohérente avec l'étude de l'équipe de Kis, et permet d'estimer une limite haute sur le temps de cohérence T_2. Dans les matrices YAG ou YSO, T_1 est plus long, avec 1 ms dans le premier cas, et 1.3 ms dans le site II dans le deuxième, alors que la matrice YVO, qui permet d'avoir une force d'oscillateur bien plus élevée, a un T_1 de 267 μs. Cette autre grandeur est intéressante pour comparer le potentiel du système ^{171}Yb:LN pour les technologies

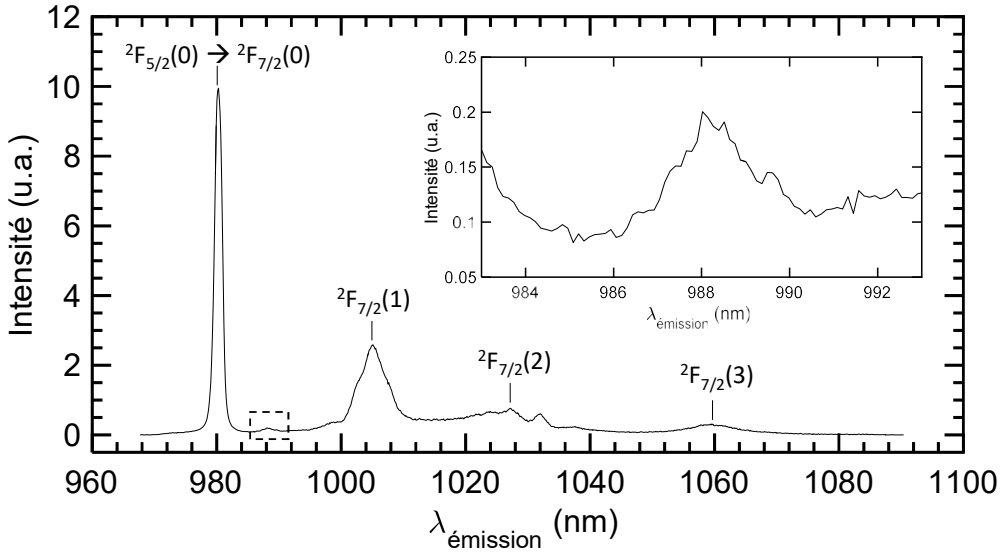


FIGURE VI.5 – Spectre d'émission à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 957$ nm, à T = 11 K. L'insert est un zoom sur la région autour du pic à 988 nm.

quantiques : la force d'oscillateur exprime la probabilité d'absorber ou d'émettre un photon, ou encore la force de couplage avec un champ électromagnétique. Dans le cas des terres rares, cette valeur est souvent faible car les transitions dipôle électrique 4f-4f sont en théorie interdites par la règle de Laporte (transition entre niveaux de même parité). Avec une force d'oscillateur plus grande, il sera par exemple plus facile de contrôler le système avec des impulsions de plus courtes durées, car la fréquence de Rabi sera plus élevée. Selon la théorie Judd-Ofelt [83, 84], la plus forte contribution aux transitions des terres rares vient de l'interaction dipolaire électrique, ce qui permet de calculer la force d'oscillateur selon l'équation (VI.2) [136] :

$$f_{a,c}^{elec} = 4\pi\epsilon_0 * \frac{m_e c}{\pi e^2} \frac{1}{N} \frac{9n_{a,c}}{(n_{a,c}^2+2)^2} * \int \alpha_{a,c}(\nu) d\nu \tag{VI.2}$$

$$f_{a,c}^{mag} = 4\pi\epsilon_0 * \frac{m_e c}{\pi e^2} \frac{1}{N} \frac{1}{n_{a,c}} * \int \alpha_{a,c}(\nu) d\nu \tag{VI.3}$$

m_e et e sont la masse de l'électron et sa charge, N est la densité en ions ytterbium de 9.0 10^{17} ions par cm^3, $n_{a,c}$ est l'indice de réfraction selon les axes $\vec{a}$ ou $\vec{c}$, avec $n_a = 2.23$ et $n_c = 2.18$ à 980.5 nm à basse température [332], et $\alpha(\nu)$ l'absorption à la fréquence ν. L'intégrale de l'absorption a été estimée sur 200 GHz, avec une valeur de 0.1522 GHz.cm^{-1} et 0.115 GHz.cm^{-1}, pour E // $\vec{c}$ et E $\perp$ $\vec{c}$. La force d'oscillateur obtenue pour les deux axes sont de 5.5×10^{-7} et 4.0×10^{-7}, ce qui est parmi les valeurs les plus faibles pour les matrices cristallines dopées à l'ytterbium rassemblées dans la Table VI.1. Si l'interaction dipolaire magnétique était majoritaire, f s'écrirait selon l'équation (VI.3), ce qui revient à $f^{elec} = f^{mag} * n^2\chi = 0.92 * f^{mag}$. L'erreur ne serait donc que de 8% tout au plus.
Le taux d'émission la transition $^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2F_{5/2}(0)$ peut alors être estimé selon l'équation (VI.4) :

$$R_{0\leftrightarrow0} = \frac{2\pi e^2\nu^2}{\epsilon_0 m_e c^3} * \sum_{a,b,c} \frac{f}{3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \tag{VI.4}$$

La somme est réalisée sur les trois axes de polarisation, et la valeur calculée est de 361 s^{-1}. Enfin, le rapport de branchement $\beta_{0\rightarrow0}$ pour la transition zéro phonon $^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2F_{5/2}(0)$ peut

être déduit. Cette grandeur définit le rapport entre le nombre de photons émis dans un niveau d'intérêt sur l'ensemble des photons émis, ici les autres niveaux (1), (2), ou (3). En faisant l'hypothèse que l'émission se fait de façon radiative seulement, $\beta_{0\leftrightarrow 0}$ est égal à $T_1 \times R_{0\leftrightarrow 0}$ soit environ 16%.

VI.3 Creusement de trou spectral

VI.3.1 Symétrie du cristal

Pour analyser la structure énergétique révélée par le creusement de trous spectraux, il est important de s'intéresser à la symétrie du cristal, qui va déterminer l'agencement des niveaux hyperfins, et notamment leur dégénérescence. La structure de l'ion ^{171}Yb a été décrite en détails dans le Chapitre 1, avec son spin électronique et magnétique tous deux égaux à 1/2. L'Hamiltonien qui sera considéré dans la suite pour décrire les quatre niveaux hyperfins des deux niveaux de champ cristallins $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ est donné dans l'équation (VI.5) :

$$\mathbf{H} = \mu_B \mathbf{B} * \mathbf{g} * \mathbf{S} + \mathbf{I} * \mathbf{A} * \mathbf{S} - \mu_n \mathbf{B} * \mathbf{I}. \tag{VI.5}$$

Les termes en présence correspondent à l'interaction Zeeman électronique, le couplage hyperfin, et l'interaction Zeeman nucléaire. Dans le cas d'une symétrie C_3, la base prise pour décrire les matrices des tenseurs **A** et **g** comporte un axe parallèle à $\vec{c}$ et les deux autres perpendiculaires, de telle sorte à avoir des matrices diagonales, avec des valeurs hors diagonale nulles. Deux des trois valeurs propres sont identiques, à cause de la maille hexagonale, et sont relatives à ces axes perpendiculaires à $\vec{c}$. Dans le cas d'une plus basse symétrie, par exemple C_1, les deux axes équivalents ne le sont plus, et les trois valeurs propres peuvent être différentes : la dégénérescence est levée. Les valeurs non diagonales peuvent également être non nulles.

Des cristaux de Yb:LN stœchiométrique ont été étudiés par RPE [330]. Les valeurs propres de g dans l'état fondamental sont $g_{//} = 4.46$ et $g_\perp = 2.70$. Des exemples de sites de symétrie différente ont été observés et neuf sites ont pu être identifiés, dont six possèdent une symétrie basse C_1 et des tenseurs g différents, mais les valeurs hors diagonale restent faibles (<0.5). Pour l'estimation des valeurs du tenseur A, seule une symétrie C_3 a été considérée. Les valeurs obtenues étaient de $A_{//} = 3.57$ GHz et $A_\perp = 2.14$ GHz pour l'isotope ^{171}Yb dans un site, et $A_{//} = 4.50$ GHz et $A_\perp = 2.25$ GHz dans l'autre. Dans notre cas, la symétrie devrait être majoritairement C_3, mais les nombreux défauts du cristal pourraient engendrer une baisse de symétrie. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans YSO, avec un g légèrement plus anisotrope dans le cas de la matrice silicate.

VI.3.2 Structure sous champ magnétique

Des expériences de creusement de trous spectraux sous champ ont été menées pour déterminer la structure hyperfine du système ^{171}Yb:LN. L'acquisition des données a été réalisée à 1.3 K, en balayant le laser sur 12 GHz autour de la fréquence centrale de 305750 GHz. Une première impulsion de brûlage de 10 mW est envoyée à fréquence fixe pendant 100 ms, suivi du balayage en fréquence pendant 2 ms avec une puissance atténuée de 2 mW pour ne pas élargir artificiellement le trou par la lecture. Enfin, la structure est effacée avec 20 cycles de repompage. La structure sous champ magnétique nul est visible en Figure VI.6. Une première observation concerne le trou principal creusé par la séquence de brûlage : son intensité est faible, ce qui signifie qu'il est difficile de vider le niveau fondamental. De plus, les structures secondaires ne sont pas très intenses, car les raies sont nombreuses et larges. Le trou principal est de l'ordre de 10 MHz, mais cette largeur est très probablement limitée par la largeur spectrale du laser, qui est vraisemblablement de l'ordre du MHz. Des trous secondaires larges à 0.6 GHz, 2.9 GHz, 3.4

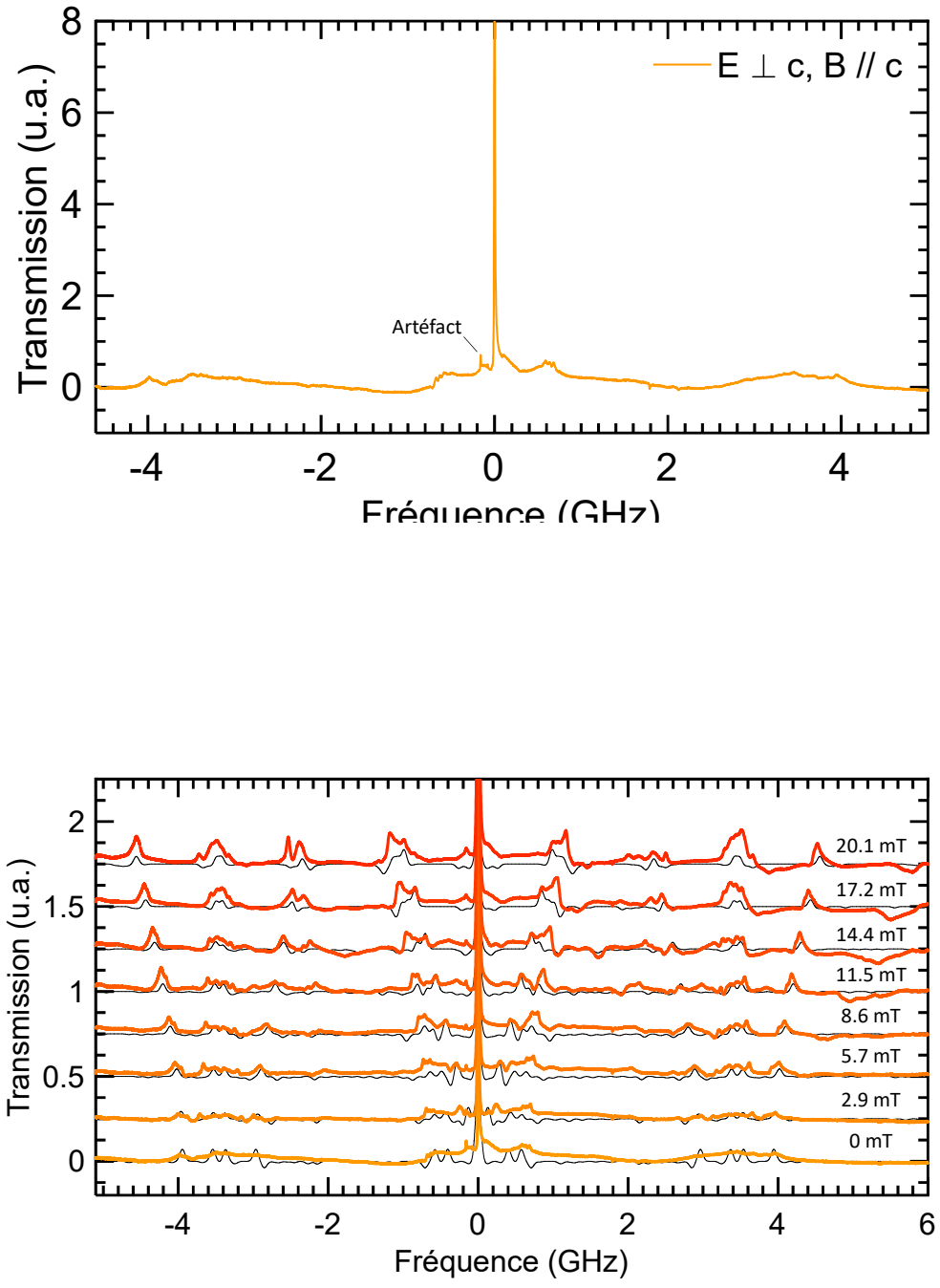


FIGURE VI.7 – Structure de trous et d'anti-trous apparaissant pour un champ parallèle à $\vec{c}$. Différents champs sont appliqués, et les spectres sont décalés verticalement à chaque incrément en champ pour plus de visibilité. Les structures simulées sont en noir.

Le champ magnétique est ensuite augmenté jusqu'à 20.1 mT, par pas de 2.9 mT. Les spectres correspondant à la variation de B parallèlement à $\vec{c}$ sont visibles en Figure VI.7. Deux trous de part et d'autre du trou principal subissent un éclatement linéaire en fonction du champ. Leur

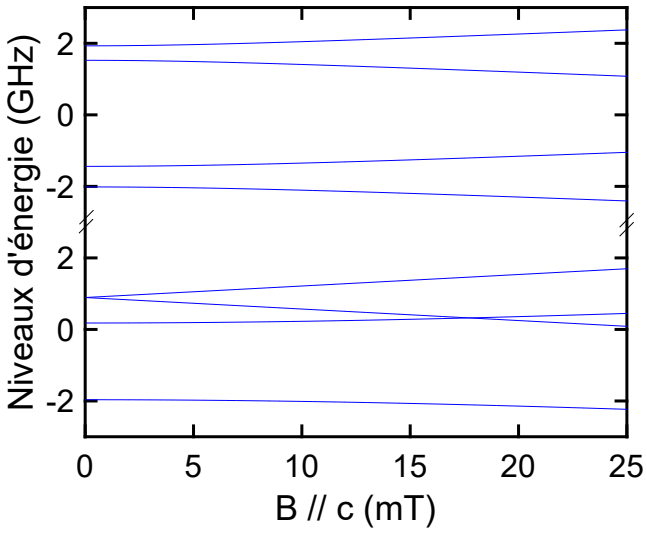


FIGURE VI.8 – Simulation de la structure hyperfine des niveaux $^2F_{7/2}(0)$ et $^2F_{5/2}(0)$ en fonction d'un champ magnétique appliqué selon l'axe $\vec{c}$. La symétrie pour le niveau fondamental est C_3, et est réduite à C_1 pour le niveau excité. La rupture d'échelle représente un saut en fréquence de 305 THz.

évolution en fréquence par rapport au champ magnétique permet de déterminer une composante du tenseur g dans l'état excité : $g_{//} = 3.52 \pm 0.03$. La très faible variation de position des autres trous et anti-trous pour les faibles valeurs de champ magnétique confirme bien la présence des transitions ZEFOZ. Aucun autre trou ne se sépare clairement en deux dans le reste du spectre, notamment dans la région entre 3 et 5 GHz, ce qui suggère que les autres dégénérescences sont levées. Comme discuté précédemment, cela n'est pas compatible avec une symétrie C_3, et il faut considérer une symétrie C_1. Pour ajuster correctement l'Hamiltonien décrit dans l'équation (VI.5) aux spectres, nous avons considéré le diagramme énergétique représenté en Figure VI.8, dans lequel la dégénérescence est levée dans l'état excité. Pour ce qui est des trous qui s'éclatent avec le champ autour du trou principal, non décrits par le modèle, ceux-ci sont peut-être originaires de sites en symétrie C_3, ou bien d'isotopes à spin nul venant du bain, présents à hauteur de 5% des 50 ppm de dopant, soit environ 2.5 ppm.

Pour faciliter la simulation d'un système si complexe (symétrie basse, sites différents, trous larges), le nombre de paramètres a été réduit de sorte à extraire des grandeurs qui nous permettent de comparer ce système à d'autres matrices. Pour ce faire, une symétrie C_3 perturbée a été considéré, avec des tenseurs g et A diagonalisables, et dont les trois valeurs propres sont différentes. Dans la pratique, les valeurs de g pour l'état fondamental sont extraites de [330], lesquelles ont été calculées pour une symétrie C_3, car il y a globalement peu d'anti-trous. La composante $g_{//}$ de l'état excité a été déterminée plus haut, et les paramètres libres à ajuster sur la position des trous sont donc les valeurs propres du tenseur A, qui seront laissées toutes les trois indépendantes.

L'Hamiltonien en fonction du champ est alors ajusté sur les courbes de la Figure VI.7, et sont représentées en noir. La position des trous et anti-trous est relevée à la main, et entrée dans le code pour épouser au mieux les transitions. Les rapports de branchement ne sont pas implémentés, et un ratio de 3 pour -1 est utilisé pour l'amplitude des trous par rapport aux anti-trous. Des composantes relatives aux isotopes à spin nul sont également ajoutées aux simulations pour s'approcher au plus du spectre expérimental. Les valeurs de A extraites de l'ajustement sont données dans la Table VI.2.

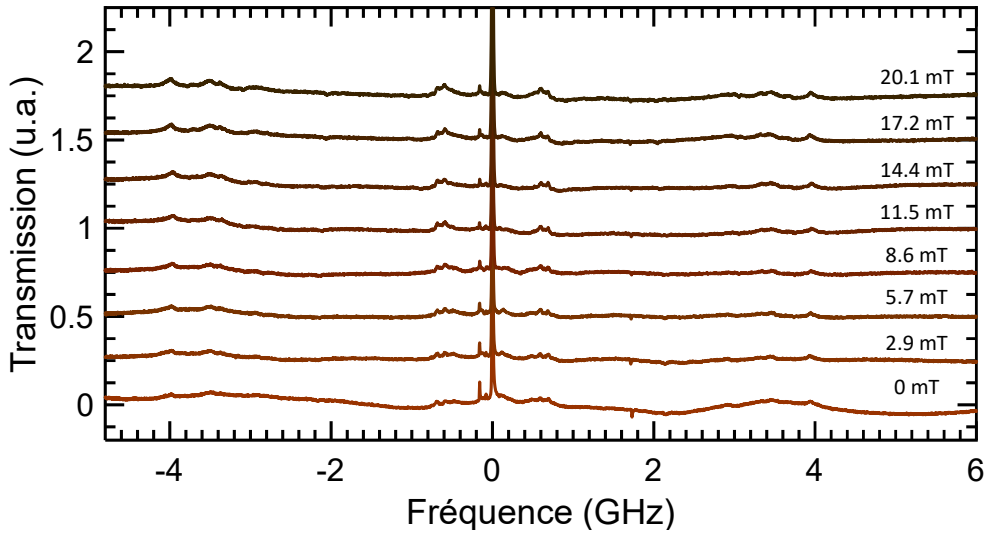


FIGURE VI.9 – Structure de trous et d'anti-trous apparaissant pour un champ perpendiculaire à $\vec{c}$. Différents champs sont appliqués, et les spectres sont décalés verticalement pour plus de visibilité.

La variation du champ est également réalisée perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$, dans les mêmes conditions que pour l'autre direction. Les spectres sont visibles en Figure VI.9. La position et l'allure des trous ne varie que très peu en fonction du champ, ce qui indique une faible valeur pour $g_\perp$. Ce constat est cohérent avec l'égalité $A_{//}/A_\perp \approx g_{//}/g_\perp$, qui est vérifiée en l'absence de J-mixing (états purs en m_S et m_I), c'est à dire de mélange entre les états de spin électroniques et nucléaires. D'après les valeurs précédemment déterminées, une faible valeur de $g_\perp < 0.5$ devraient être obtenue. Cela est cohérent avec le décalage en fréquence d'à peine quelques MHz observable à 20.1 mT, qui permet d'estimer un $g_\perp$ d'environ 0.014.

Niveau de champ cristallin	$A^1_\perp$	$A^2_\perp$	$A_{//}$	$g_{//}$	$g_\perp$
$^2F_{7/2}$	2.14	2.14	3.57	4.5	2.7
$^2F_{5/2}$	6.83	1.07	0.09	3.5	0.014 †

TABLE VI.2 – Valeurs propres du tenseur A en GHz et composantes du tenseur g. † La valeur de $g_\perp$ pour l'état excité est une estimation.

VI.3.3 Comparaison de la largeur du trou par rapport aux guides d'onde implantés

Avec un laser plus fin spectralement, il est possible de mesurer précisément la taille du trou principal, et ce dans les deux types de structures dans lesquelles sont insérés les ions $^{171}Yb^{3+}$. Ces mesures ont été menées à l'Université de Stuttgart, grâce à un montage de microscopie confocale à basse température, dont le fonctionnement est illustré en Figure VI.10. Le principe de cette mesure repose sur une collection de la lumière uniquement dans le plan focal de la lentille, ou objectif, et filtrage des autres faisceaux ayant leur origine hors de ce plan. Cela est particulièrement utile pour des échantillons implantés, car seul le signal venant de la profondeur où les ions ont été implantés est collecté. Dans le cas présent, le faisceau laser est en réalité divisé en deux, pour exciter à fréquence fixe, et lire le signal des échantillons,

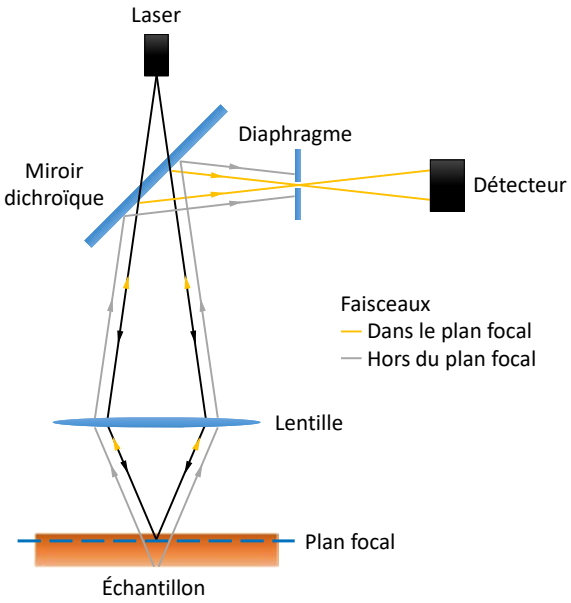


FIGURE VI.10 – Principe de la microscopie confocale.

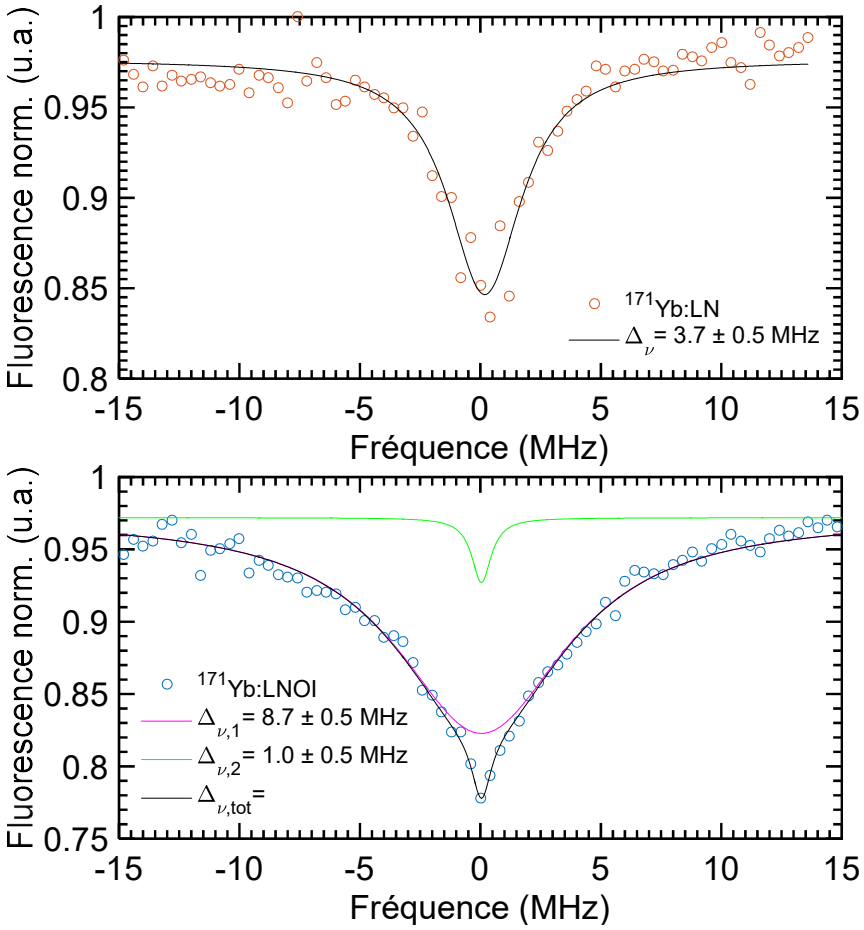


FIGURE VI.11 – Trous spectraux creusés dans ^{171}Yb:LN (haut), et ^{171}Yb:LNOI (bas). Les différentes composantes ainsi que leur largeur sont renseignées sur les graphes correspondants.

grâce à un balayage en fréquence assuré par un AOM. Les spectres de fluorescence sont alors

enregistrés grâce à un détecteur supraconducteur à photon unique.

Les trous creusés grâce à cet équipement sont présentés en Figure VI.11, à ≈ 5 K. Le monocristal et le guide d'onde présentent tous deux des profils de trous lorentziens. Dans ^{171}Yb:LN, la largeur du trou est de 3 MHz, ce qui confirme bien que notre mesure de 10 MHz était limitée par la largeur spectrale du laser. Dans le cas de ^{171}Yb:LNOI, le trou est en réalité composé de deux contributions estimées à 1 MHz et 9 MHz. La composante étroite démontre tout le potentiel du niobate de lithium pour l'intégration des ions de terres rares dans des cavités, avec une valeur plus faible que dans le monocristal. Cependant, la composante large indique que certaines zones de la structure présentent une densité de défauts plus importante induite par l'implantation. En effet, cette étape est mécaniquement lourde et endommage souvent le matériau [309, 317].

Ces largeurs sont à comparer à une autre étude menée à l'Université de Stuttgart, dans laquelle un guide d'onde en Yb:LNOI (abondance naturelle) présentait un trou de 80 MHz de largeur [308]. L'ordre de grandeur de différence confirme l'intérêt du point ZEFOZ à champ nul de ^{171}Yb, et indique la nature magnétique des fluctuations perturbant les ions dans un tel système.

VI.3.4 Temps de vie du trou et comportement en température

Le trou principal a été étudié en détails, et d'autres grandeurs caractéristiques du système ont pu être identifiées. En étudiant le déclin du trou en fonction du temps, il est possible de déterminer $T_{1,spin}$, comme expliqué dans le Chapitre 4. Cette évolution est tout d'abord étudiée à 970 mK, température la plus basse à laquelle nous pouvions accéder, et est visible en Figure VI.12. Le déclin peut être ajusté à une équation du type (VI.6), qui comporte deux composantes exponentielles variant avec le temps :

$$P(t) = a_1 * e^{-R_1 t} + a_2 * e^{-R_2 t} + a_3. \tag{VI.6}$$

Celles-ci correspondent à la relaxation vers le niveau de départ à partir des autres niveaux hyperfins du fondamental. La relaxation depuis chaque niveau se fait selon des constantes de temps différentes, dont seulement deux contribuent au déclin entre 5 et 700 ms. La constante a_3 peut représenter un taux de relaxation très lent. Dans l'Er:LN par exemple, l'interaction superhyperfine entre l'erbium et les atomes constitutifs de la matrice, ici ^{7}Li et ^{93}Nb, est à l'origine de temps caractéristiques de l'ordre de la minute [130], que nous ne voyons pas dans le type de déclin que nous avons enregistré. Par ailleurs cette interaction sensible aux perturbations magnétiques est en théorie très faible en symétrie C_1, car tous les niveaux sont non dégénérés, et nous sommes à champ nul, ici un point ZEFOZ. Cela est moins le cas en symétrie C_3 car certains niveaux sont dégénérés.

Les constantes de temps sont en fait ici considérées en terme de taux de relaxation, soit l'inverse de la constante en ms. Les relaxations prises en compte ici sont les processus par flip-flop ou par interaction avec les phonons (relaxation spin-réseau). À 970 mK, les deux composantes extraites du déclin sont de 25 ms (R_2 = 38.95 s^{-1}) pour la composante courte, et 121 ms (R_1 = 8.259 s^{-1}) pour la composante longue, et sont indépendantes de la polarisation du faisceau incident. Ces résultats sont satisfaisants à champ nul, car ils sont comparables à des systèmes non paramagnétiques dans $LiNbO_3$, comme par exemple le thullium [333]. Cela reste cependant en dessous des performances dans le YSO, détaillées dans le Chapitre 5, avec des $T_{1,spin}$ allant jusqu'à la vingtaine de secondes à 1 K pour les échantillons les moins dopés. Il est donc intéressant de comprendre ce qui limite le $T_{1,spin}$. Pour ce faire, l'évolution en température de cette grandeur est étudiée jusqu'à 7.2 K, et les résultats sont présentés en échelle logarithmique en Figure VI.13. La composante longue R_1 est représentée par des cercles,

et R_2 par des étoiles. Au delà de 6.2 K, la mesure devient plus difficile car le signal diminue fortement, et seule la composante lente peut être identifiée. L'évolution des deux grandeurs comprend un plateau, puis une augmentation rapide à partir de 5 K, qui peut être ajustée à l'équation (VI.7), avec $R^0_{1,2}$ le taux de flip-flop, et $\Delta E_{1,2}$ correspondant à l'énergie d'activation d'un processus de couplage à des phonons d'énergie ΔE :

$$R_{1,2}(T) = R^0_{1,2} + \frac{a}{e^{\Delta E_{1,2}/k_B T} - 1}. \tag{VI.7}$$

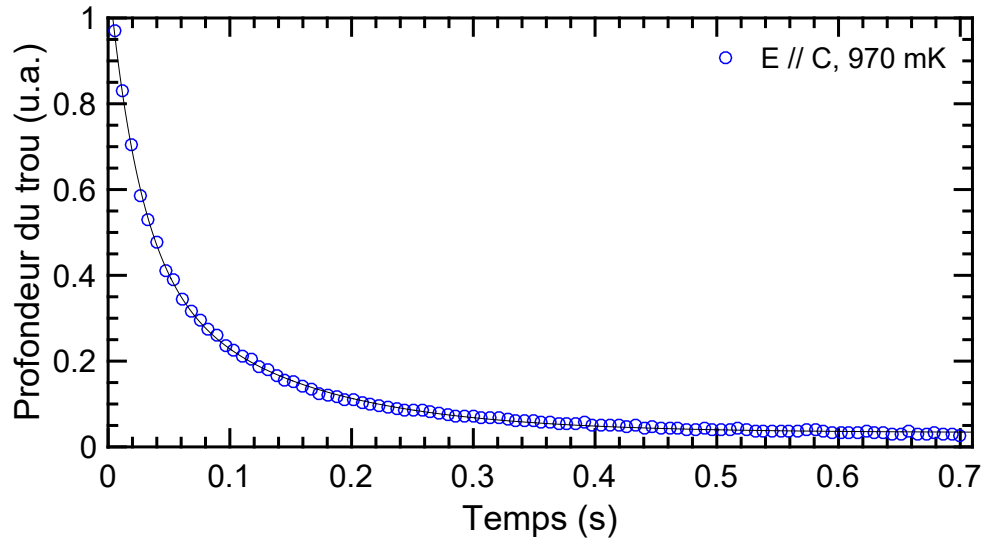


FIGURE VI.12 – Déclin de la profondeur du trou principal à 970 mK, pour un faisceau incident polarisé selon $\vec{c}$, ajusté à l'équation (VI.6).

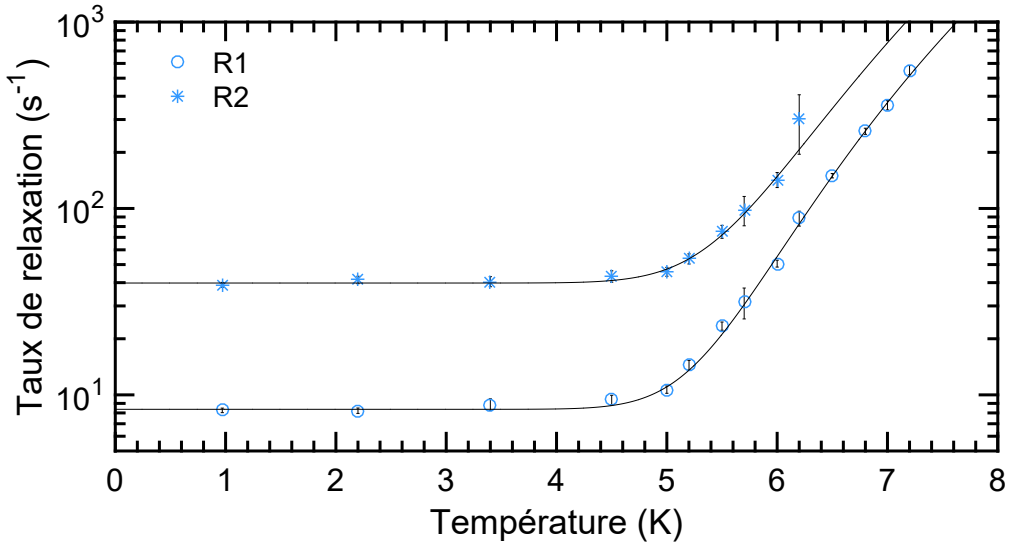


FIGURE VI.13 – Évolution en température des composantes lentes R_1 (cercles) et rapides R_2 (étoiles) de la relaxation des trous spectraux. Les courbes sont ajustées par rapport à l'équation (VI.7).

Les valeurs extraites de l'ajustement sont les suivantes :

— $R^0_1 = 38.8 \pm 0.6\ \mathrm{s}^{-1}$

— $R_2^0 = 8.4 \pm 0.2\ s^{-1}$
— $\Delta E_1 = 55.8 \pm 4.0\ cm^{-1}$
— $\Delta E_2 = 59.6 \pm 1.2\ cm^{-1}$

Deux constats sont à tirer des valeurs. Les constantes $\Delta E_{1,2}$ sont cohérentes entre elles, ce qui signifie qu'à partir de 5 K, la relaxation est dominée par un seul processus et tend à produire un seul taux caractéristique. Les deux énergies sont cependant différentes de l'écart au niveau de champ cristallin le plus proche, et aucun des autres processus ayant recours à des phonons n'a pu donner d'ajustement satisfaisant. Ce mode pourrait alors correspondre à des phonons localisés à basse fréquence, identifiés dans certains solides désordonnés [334]. Le plateau observé pour les plus basses températures est lié aux flip-flops, indépendants de la température, qui limitent donc $T_{1,spin}$. En effet, à 1 K, les spins ne sont pas polarisés dans un seul niveau du fondamental ($k_B T/h = 20.8$ GHz à 1 K, ce qui est bien plus élevé que les quelques GHz sur lesquels s'étend $^2F_{7/2}$), ce qui ferait augmenter le taux de relaxation par flip-flops (plus de spins dans le fondamental avec qui échanger de l'énergie). Pour un spin dans le niveau excité, le nombre de spins dans l'état fondamental avec lequel il peut effectuer un flip-flop est sensiblement le même à partir de 1 K. Cela n'est pas étonnant dans le cas d'un dopage à 50 ppm, surtout lorsque ces flip-flops sont déjà limitant dans le cas de l'YSO dopé à seulement 2 ou 10 ppm, avec des interactions Yb-Yb bien moins importantes.

VI.4 Résonance magnétique détectée optiquement

La résonance magnétique détectée optiquement, ou ODMR en anglais, est une technique qui permet d'interagir directement avec les transitions de spin, grâce à une source micro-onde. L'avantage est ici que le moyen de détection est optique, car la grandeur mesurée est la fluorescence des niveaux optiques. Expérimentalement, le monocristal est mis en contact avec un câble en cuivre de 20 μm, vecteur des micro-ondes. Celui-ci est directement déposé sur les guides d'onde dans le cas de ^{171}Yb:LNOI. Les ions ^{171}Yb sont alors excité par un laser et produisent la fluorescence associée. La source micro-onde est simultanément balayée en fréquence entre 600 et 330 MHz. Lorsque cette fréquence est résonante avec une transition de spin, alors la fluorescence augmente.

Les spectres obtenus par balayage en fréquence de la source micro-onde sont visibles en Figure VI.14 (gauche), pour les deux systèmes étudiés que sont le monocristal de ^{171}Yb:LN et les guides d'onde en ^{171}Yb:LNOI. Ces mesures ont été réalisées à l'Université de Stuttgart. Dans les deux échantillons, des pics à 0.7, 2.0 et 2.9 GHz peuvent être identifiés, et correspondent aux écarts entre les niveaux du multiplet fondamental en symétrie C_3, déterminés dans la Figure VI.8. Si la symétrie était C_1, 6 pics devraient être présents. Les résultats sont donc cohérents avec le creusement de trous optiques, et il est intéressant de remarquer que cette structure est également présente dans les guides d'onde implantés. Les largeurs de raie sont particulièrement importantes, de l'ordre de la centaine de MHz, ce qui est cohérent avec les constats établis en RPE [329, 330]. La présence de différents sites non équivalents pour l'insertion des ions ytterbium se manifeste ici par la décomposition du pic à 2.0 GHz en trois pics légèrement éclatés en fréquence dans le guide d'onde, ou bien la structure complexe à 0.7 GHz dans le monocristal. Enfin, la résonance avec les transitions de spin nucléaire semble plus forte dans l'échantillon implanté. Ce phénomène peut trouver son origine dans le dopage plus élevé du monocristal, de 50 ppm contre environ 3 dans la structure en guide d'onde. Les flip-flops y sont plus élevés, ce qui redistribue plus vite les populations et diminue donc le contraste.

Des trous spectraux ont ensuite été creusés dans les transitions de spin. Le principe est le même que dans le domaine optique : une impulsion micro-onde à fréquence fixe est envoyée sur l'échantillon (ici à environ 2.9 GHz), puis un balayage en fréquence autour du trou formé est

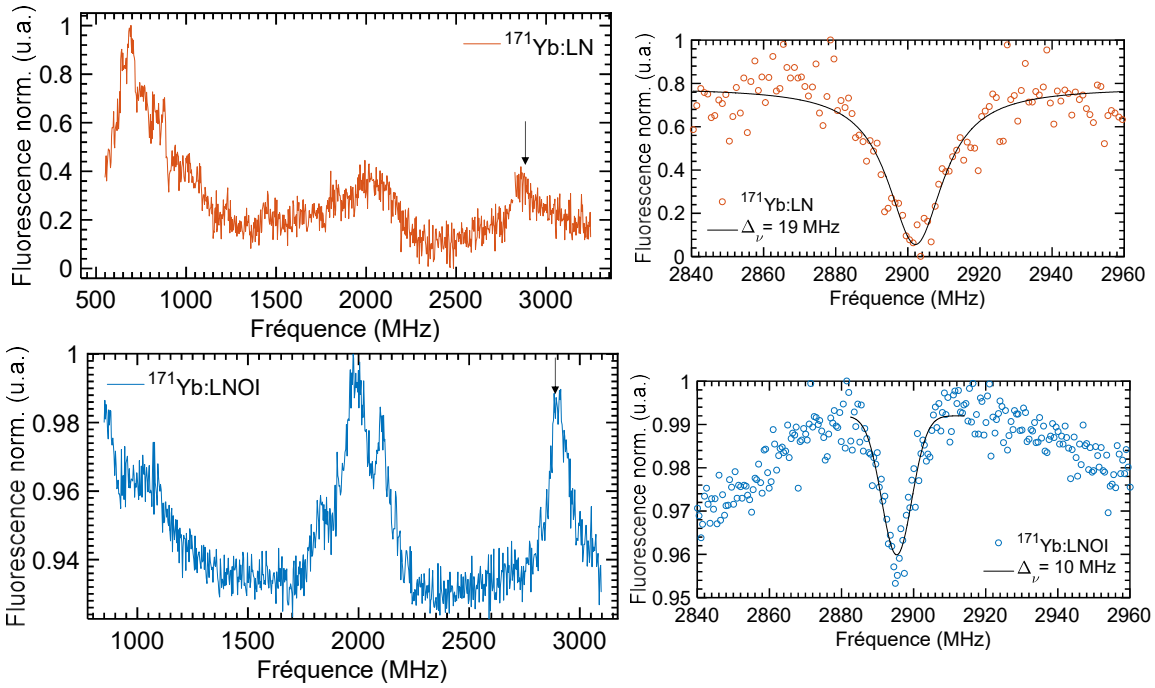


FIGURE VI.14 – Etude des transitions de spin nucléaire dans ^{171}Yb:LN (orange) et ^{171}Yb:LNOI (bleu) par ODMR. Le balayage en fréquence (gauche), ainsi que les trous de spin (droite) sont présentés, brûlés respectivement à 2900 et 2895 MHz (flèche noire à gauche), et dont la largeur à mi-hauteur est de 19 et 10 MHz.

effectuée pour lire le spectre. Les trous de spin sont présentés en Figure VI.14 (droite) pour les deux échantillons. La largeur respective des structures creusées dans le monocristal et le guide d'onde sont 19 et 10 MHz. La valeur plus élevée dans ^{171}Yb:LN provient sûrement du dopage plus important, ou bien de la présence de défauts. Les deux valeurs sont néanmoins plus élevées que dans le domaine optique, ce qui n'est traditionnellement pas attendu, les transitions de spin étant moins perturbées par leur environnement. Les trous obtenus représentent donc des limites hautes à la largeur homogène effective de spin, prenant en compte les contributions de la diffusion spectrale, mais sûrement aussi un élargissement dû à la puissance de l'excitation (power broadening).

VI.5 Étude de la cohérence

VI.5.1 Écho de photon à 2 impulsions

La cohérence, ici optique, d'un système est une grandeur clé pour les technologies quantiques, car elle limite bon nombre de paramètres importants. Par exemple, pour la création de peignes fins spectraux, utiles dans les protocoles AFC, la résolution des pics sera déterminée par la largeur homogène, qui est égale à $\frac{1}{\pi T_2}$. Il est donc primordial d'avoir une valeur précise du T_2 optique dans ^{171}Yb:LN.

La séquence d'écho de photon utilisée comporte des impulsions $\pi/2$ et π de 0.8 μs, d'une puissance d'environ 2 mW. Nous avons tout d'abord observé l'écho formé à 970 mK après un délai de τ de 2.5 μs, et ce en fonction de la fréquence du laser. Le profil, visible en Figure VI.15, a été ajusté à une fonction lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 50 GHz lorsque le faisceau est polarisé parallèlement à l'axe $\vec{c}$. Cette valeur est en accord avec la largeur inhomogène, confirmant qu'à faible coefficient d'absorption, la fraction d'ions impliqués

dans le processus d'écho est la même que pour l'absorption. En effet, l'amplitude de l'écho est proportionnelle au coefficient d'absorption α, par la relation (VI.8) :

$$A_{echo} \approx \left[e^{(-\alpha L)} \sinh\left(\frac{\alpha L}{2}\right) \right] e^{\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right)} \tag{VI.8}$$

Ce n'est pas le cas pour tous les sytèmes. Par exemple, dans le Pr^{3+}:LN, l'écho n'est pas observé sur les 1500 GHz de largeur inhomogène de l'échantillon, mais sur "seulement" 160 GHz [129].

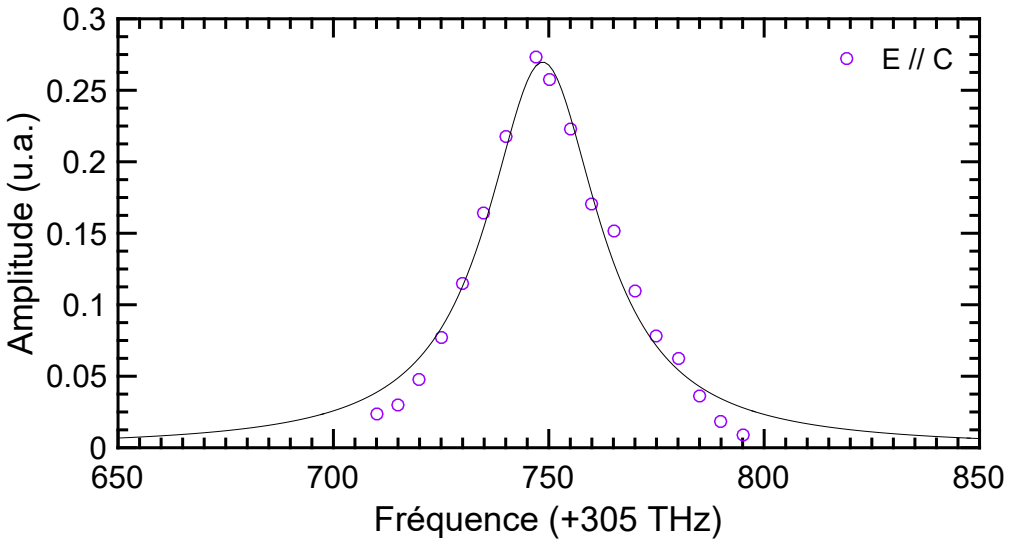


FIGURE VI.15 – Amplitude de l'écho de photon en fonction de la fréquence d'excitation à 970 mK, ajustée à une fonction lorentzienne

Le délai τ est ensuite varié à 970 mK, pour estimer la largeur homogène du système. Pour ce faire, l'intensité de l'écho est tracée en fonction du délai, et ajustée à l'équation $I(t) = A{*}e^{-4t/T_2}$, comme détaillé dans le Chapitre 5, pour obtenir une largeur homogène de 34.3 ± 1.08 kHz (soit $T_2 = 9.28 \pm 0.29$ μs). Le déclin visible en Figure VI.16 permet d'apprécier le caractère purement exponentiel du déphasage à basse température à délai court, sans diffusion spectrale comme il avait été identifié pour les échantillons dopés à 2 ppm en ^{171}Yb dans YSO. Cette affirmation n'est plus vraie pour des délais plus longs, où le comportement s'écarte de l'exponentielle. Cette déviation est visible en Figure VI.17 pour quatre températures différentes, avec l'ordonnée tracée en échelle logarithmique. Il est à noter que l'amplitude de l'écho est faible à partir de 8.5 K, et la mesure bruitée. La diffusion spectrale pourrait alors jouer un rôle pour des délais longs : les ions déphasés pourraient subir à nouveau une inversion de spin, et récupérer partiellement la cohérence perdue [130]. En général, la diffusion spectrale est responsable d'un élargissement des raies homogènes. Dans le cadre d'applications en technologies quantique, le rapport Γ_{inh}/Γ_h est très intéressant, car il permet d'obtenir le nombre de canaux spectraux accessibles, analogues des qubits pour les ions uniques. Pour le système ^{171}Yb:LN, cette valeur s'élève à 10^6, ce qui est une valeur très satisfaisante à champ nul. En comparaison [95], le Pr:YSO possède la même valeur, et tous deux sont presque au niveau de ^{171}Yb:YSO ($3{\times}10^6$ dans le 2 ppm), de Tm:YAG ($4{\times}10^6$), de Eu:YSO ($7{\times}10^6$), ou du champion Tm:LN (10^7) ; et bien au dessus de Er:YSO (10^3) sous champ nul. Évidemment, ces valeurs sont à nuancer dans la pratique, car le coefficient d'absorption doit être assez élevé pour donner des efficacités satisfaisantes dans de telles applications. Un autre constat particulièrement encourageant réside dans le fait que la cohérence obtenue ici se rapproche des valeurs obtenues dans les ions non-Kramers dans LN tels que le thulium (Γ_h = 30 kHz [130]), et ce sans champ magnétique, ce qui démontre tout

l'intérêt du point ZEFOZ. À noter également qu'aucun écho n'avait été observé dans Yb:LN, ni dans Er:LN à champ nul.

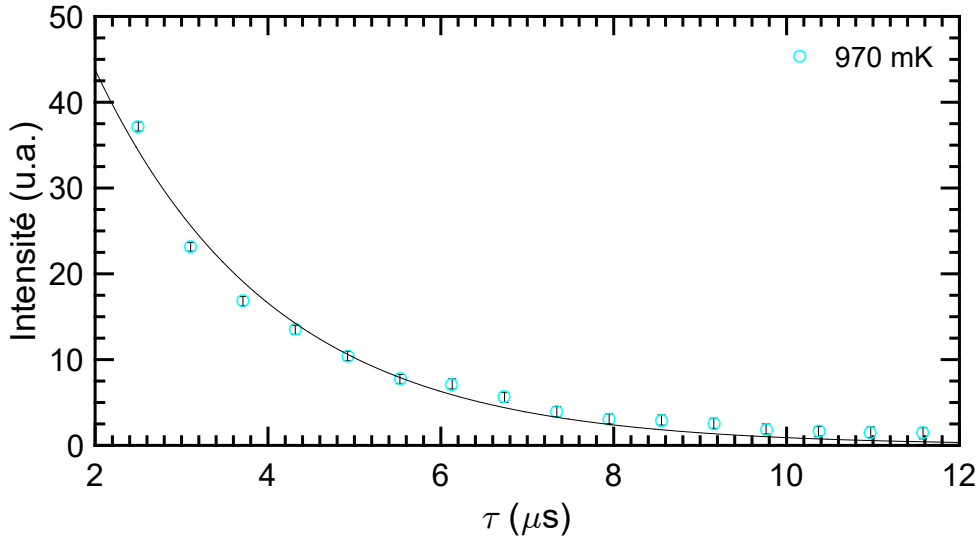


FIGURE VI.16 – Déclin de l'intensité de l'écho de photon à T = 970 mK. La courbe est ajustée sur une fonction exponentielle.

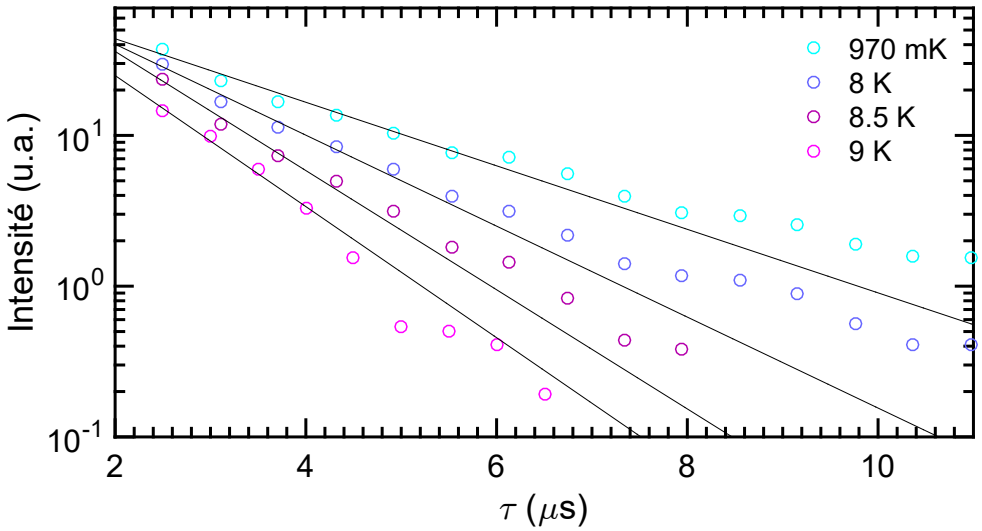


FIGURE VI.17 – Déclin de l'intensité de l'écho de photon pour quatre températures différentes. Pour les plus hautes, le signal est très faible, ce qui se traduit par plus de bruit sur la fin de la mesure, et moins de points exploitables.

De même que pour le $T_{1,spin}$, il est important de connaître la réponse en température de la cohérence, pour en estimer les mécanismes limitant et la plage d'utilisation possible. La largeur homogène pour des températures variant entre 970 mK et 9 K est représentée Figure VI.18, et l'équation (VI.9), de type interaction Orbach à deux phonons résonants, est ajustée à son évolution :

$$\Gamma_h(T) = \Gamma_0 + \frac{\Gamma_{phonon}}{e^{\Delta E/k_B T} - 1} \tag{VI.9}$$

Le comportement exponentiel à partir de 7 K est bien décrit par le deuxième terme et suggère une interaction avec des phonons de basse énergie, comme pour $T_{1,spin}$. L'énergie $\Delta E = 87.3 \pm 3.2$ cm^{-1} ne correspond pas à l'éclatement en champ cristallin d'environ 250 cm^{-1} séparant les états fondamentaux et excités, ou encore l'état excité du niveau directement supérieur en énergie [331]. Un pic à 85 cm^{-1} du pic principal est visible en émission dans l'insert de la Figure VI.5 et pourrait expliquer l'énergie trouvée par l'ajustement. Cette signature pourrait venir de modes de phonons localisés [331], que nous soupçonnions déjà de limiter le $T_{1,spin}$. Cette énergie est dans tous les cas cohérente avec les études menées sur le Yb:LN sur la région 12-19 K, avec une valeur de 89 cm^{-1} pour l'échantillon congruent [320]. Le coefficient de couplage est de $\Gamma_{phonon} = 69 \pm 36$ GHz, et $\Gamma_0 = 35.5 \pm 0.2$ kHz caractérise le plateau observable jusqu'à 7 K. Cette limite de la largeur homogène peut avoir plusieurs origines : le bain d'ions ytterbium environnant qui effectuent des flip-flops, et dont la contribution cumulée magnétique perturbe la cohérence ; le bain de spin nucléaires environnant, ou d'autres impuretés paramagnétiques ; ou bien un couplage avec des systèmes dégénérés de type TLS (Two-Level System). Ce dernier peut être éliminé car il impose une évolution en T^{α} avec $\alpha \approx 1$ [335].

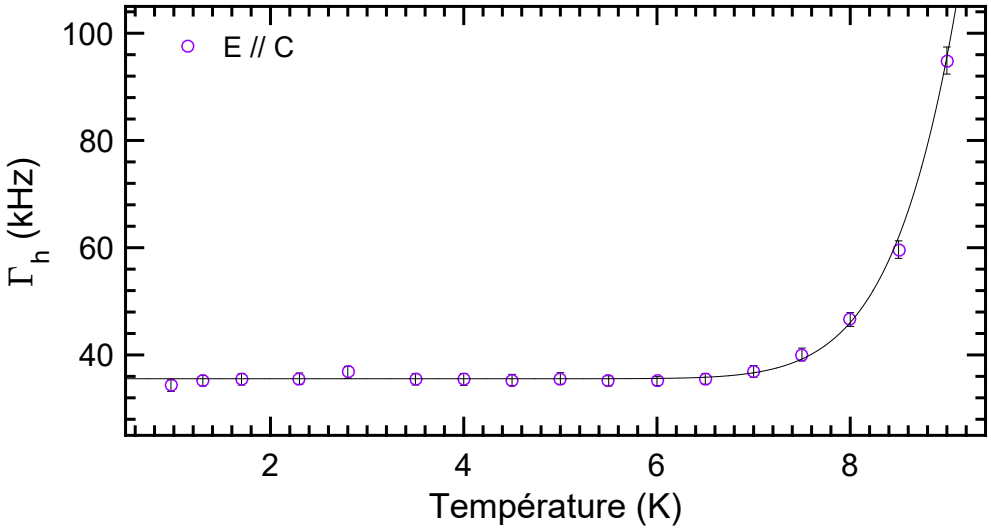


FIGURE VI.18 – Évolution en température de la largeur homogène. La courbe est ajustée par rapport à l'équation (VI.9).

La plateau observé en dessous de 6 K peut donc trouver son origine dans le bain de spins nucléaires, ou bien dans les relaxations croisées entre ytterbiums voisins. Même à 50 mK, la population n'est pas totalement polarisée dans le niveau hyperfin de plus faible énergie. La contribution des spins nucléaires environnants peut donc être envisagée. Comme dans le Chapitre 5 portant sur le système ^{171}Yb:YSO, il est possible d'estimer la contribution de la matrice sur la largeur homogène en utilisant l'équation (VI.10) :

$$\Gamma_h = S_1 \Delta B + \Delta B S_2 \Delta B \tag{VI.10}$$

où S_1 et S_2 sont les susceptibilités magnétiques au premier et second ordre, et ΔB la perturbation magnétique engendrée par un basculement réciproque entre ions ^{171}Yb, et les spins nucléaires de la matrice. Au point ZEFOZ, S_1 est nulle. D'après les mesures de creusement de trous spectraux, $g_{//}$ est bien supérieur à $g_{\perp}$ dans l'état excité, ce qui signifie que la perturbation magnétique dominante est $\Delta B^2_{//}$ pour ces 4 niveaux. Il est alors possible d'écrire les énergies des niveaux ZEFOZ excités comme suit :

$$E^0_{1,2} = (A_{//} \pm A^1_{\perp} \mp A^2_{\perp})/4$$

$$E_{1,2} = E^0_{1,2} + \frac{\mu_B^2 g_{//}^2 \Delta B_{//}^2}{2(A_\perp^1 - A_\perp^2)} \tag{VI.11}$$

$$E^0_{3,4} = (-A_{//} \pm A^1_\perp \pm A^2_\perp)/4$$

$$E_{3,4} = E^0_{3,4} + \frac{\mu_B^2 g_{//}^2 \Delta B_{//}^2}{2(A_\perp^1 + A_\perp^2)} \tag{VI.12}$$

La perturbation au second ordre de la largeur homogène pour une transition est donc donnée par $(\mu_B^2 g_{//}^2 \Delta B^2)/(4\Delta E)$, avec ΔE l'écart énergétique au niveau le plus proche à champ nul. S_2 peut alors être calculée pour les niveaux excités ZEFOZ, et sa valeur moyenne est de $1.2{\times}10^3$ GHz/T^2. Pour les niveaux fondamentaux, $g_\perp$ n'est plus négligeable devant $g_{//}$, et l'énergie des niveaux du fondamental s'expriment selon :

$$E^0_{1,2} = A_{//}/4$$

$$E^0_{3,4} = (-A_{//} \pm 2A_\perp)/4$$

$$E_{3,4} = E^0_{3,4} \pm \frac{\mu_B^2 g_{//}^2 \Delta B_{//}^2}{4A_\perp} - \frac{\mu_B^2 g_\perp^2 \Delta B_\perp^2}{2(A_{//} \mp A_\perp)} \tag{VI.13}$$

avec seulement les niveaux 3 et 4 considérés comme ZEFOZ dans le fondamental, à cause de la symétrie C_3. Dans ce cas, la valeur moyenne de S_2 est de 600 GHz/T^2. Des travaux sur l'erbium inséré dans la matrice LN ont estimé que la perturbation magnétique de celle-ci sur la largeur homogène est d'environ 700 kHz [123]. S_1 y est d'environ 1-2 μ_B [296], ce qui donne ΔB = 25 - 50 μT en première approximation. Cette quantité peut également être estimée grâce à la formule $\Delta B \propto \sum g_{n,i} n_i$ [103], où i désigne l'ensemble des espèces comportant un spin nucléaire. Le ratio entre les perturbations magnétiques engendrées par la matrice dans LN et YSO est de 11, et étant donné que $\Delta B(YSO)$ est d'environ 3 μT [108], il est possible d'estimer $\Delta B(LN) \approx 33$ μT, ce qui concorde avec l'estimation précédente. Cependant, en utilisant l'équation (VI.10), la contribution à la largeur homogène de ces perturbations ne serait que de 500 Hz. La prise en compte du champ magnétique terrestre d'environ 50 μT n'augmente cette contribution que jusqu'à 4 kHz, bien loin des 35 kHz mesurés ici à basse température. Cette estimation simple des effets du bain de spins nucléaires permet de calculer une limite basse, mais ne considère pas des mécanismes plus subtils comme le "frozen core effect" identifié par exemple dans Er:LN [123]. Ce phénomène décrit le fort couplage entre le spin de la terre rare et le spin nucléaire environnant, qui déphase ce dernier et réduit sa probabilité d'effectuer un flip-flop avec un voisin par interaction dipole-dipole magnétique. Les relaxations croisées sont comme gelées, et les perturbations magnétiques s'en trouvent alors réduites, justifiant le terme de "frozen core". Le couplage superhyperfin (ion de terre rare - spin nucléaire de la matrice) est cependant nul au premier ordre au point ZEFOZ, et ne peut pas justifier les 35 kHz de largeur homogène seul.

Les flip-flops entre ytterbium voisins semblent donc être la seule possibilité restante. À 50 mK, 85% de la population est dans le niveau le plus bas en énergie de l'état fondamental. Une forte concentration de la population devrait diminuer le taux de flip-flops avec le bain d'ions ytterbium, car les possibilités de basculement sont réduites. Nous n'observons cependant pas d'augmentation du temps de cohérence. Une possibilité pourrait expliquer ce phénomène. Si la valeur de $A_{//}$ est négative, alors l'ordre des niveaux de spin dans la structure énergétique

est changé. La population serait alors redistribuée entre les trois niveaux fondamentaux, et la réduction des flip-flops n'a pas lieu. Ce phénomène pourrait également expliquer le plateau observé pour le déclin du trou entre 50 mK et 1 K. Quelques perspectives nous permettraient de comprendre plus précisément la dynamique des ions ^{171}Yb dans LN. Une exploration de l'écho sous grand champ magnétique serait intéressante : l'éventuelle limite par les flip-flops entre ytterbiums serait neutralisée de par l'éclatement des largeurs inhomogènes. Cependant, ces relaxations croisées devraient être assez faibles, à cause de la largeur inhomogène de spin qui semble assez importante à partir des trous larges observés après brûlage ou par ODMR, et confirmée par des études RPE [330]. Si $\Gamma_{inh,spin}$ est élevée, alors la probabilité pour que deux spins soient à la même fréquence pour effectuer un flip-flop est réduite. Une autre solution pour étudier ce phénomène serait d'effectuer des croissances de ^{171}Yb:LN de meilleure qualité cristalline, et à plusieurs concentrations en dopant ...

VI.5.2 Écho de photon à 3 impulsions

Pour comprendre la déviation des échos 2 impulsions par rapport au comportement exponentiel, la piste de la diffusion spectrale est explorée. Pour analyser des échelles de temps plus longues que celles utilisées pour étudier le T_2, il est possible d'utiliser une séquence d'écho de photon différente, dite d'écho stimulé, qui fait intervenir 3 impulsions de lumière avant d'observer un écho. La séquence utilisée est détaillée en Figure VI.19, et suit l'enchainement suivant : $\pi/2$ - τ - $\pi/2$ - T_w - $\pi/2$ - τ - écho. La première impulsion $\pi/2$ crée une superposition d'état entre le niveau fondamental et le niveau excité, qui se déphase comme dans la séquence de Hahn selon la phase relative des atomes, pendant le temps τ. La seconde impulsion $\pi/2$ transforme ces composantes équatoriales dans la sphère de Bloch en composantes longitudinales, et crée donc une distribution ou un réseau de population entre les deux états. Cette distribution va s'estomper pendant le temps T_w sous l'effet du $T_{1,opt}$ ainsi que de la diffusion spectrale. Avant l'effacement total, une dernière impulsion $\pi/2$ est envoyée, ce qui projette à nouveau les différences de population en composantes équatoriales, qui peuvent alors se rephaser pour produire un écho. Le principe de

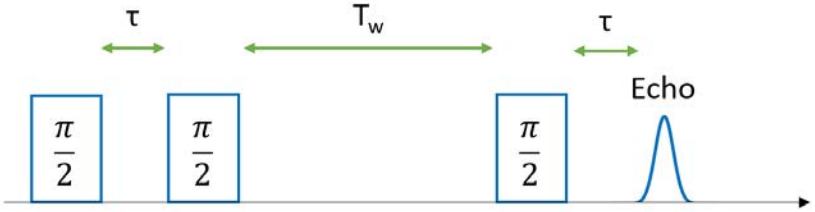


FIGURE VI.19 – Séquence utilisée pour l'écho de photon à 3 impulsions.

la mesure de l'écho de photon 3 impulsions consiste alors à effectuer un déclin en faisant varier τ comme pour un écho de photon à 2 impulsions, et ce en augmentant le délai T_w à chaque déclin. L'intensité de l'écho en fonction de τ et de T_w est donnée par l'équation (VI.14) [62], avec le $T_{1,opt}$ compris dans le premier terme exponentiel, et la diffusion spectrale dans le deuxième :

$$I(\tau, T_w) = I_0 * e^{(-2T_w/T_{1,opt})} * e^{(-4\tau\pi\Gamma_{eff})} \tag{VI.14}$$

En effet, la largeur homogène "effective" Γ_{eff} est calculée dans le cas général grâce à l'équation (VI.15), avec Γ_0 la largeur homogène extrapolée à $T_w = 0$, Γ_{SD} le terme relatif à la diffusion spectrale, et R le taux de flip-flops :

$$\Gamma_{eff}(\tau, T_w) = \Gamma_0 + 0.5 * \Gamma_{SD} * [R * \tau + 1 - e^{(-R*T_w)}] \tag{VI.15}$$

En pratique, il faut extraire de chaque déclin cette largeur homogène grâce à une fonction exponentielle, et comparer son évolution à T_w. La Figure VI.20 illustre son comportement pour

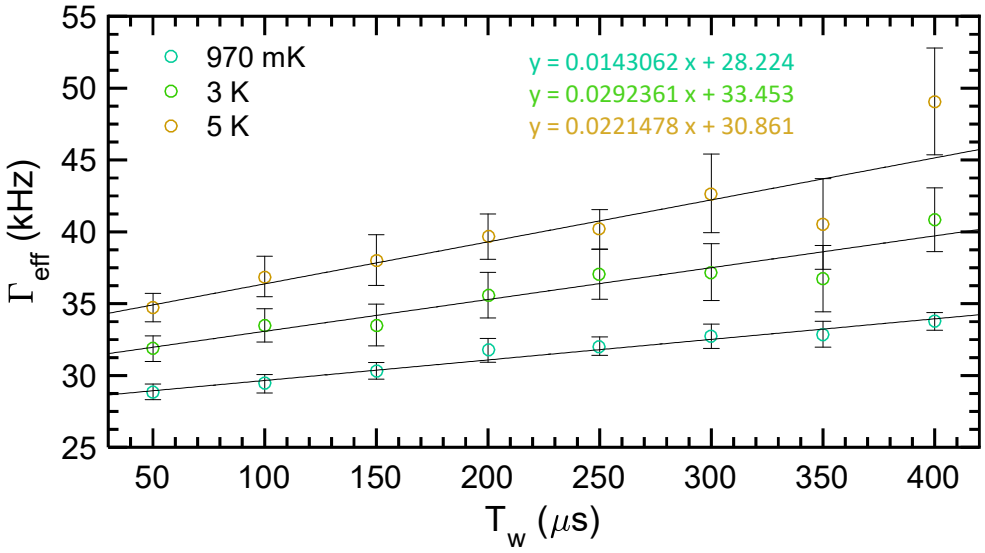


FIGURE VI.20 – Largeur homogène effective en fonction de T_w pour plusieurs températures. Les courbes sont ajustées à des fonctions linéaires, dont les équations sont données sur la figure.

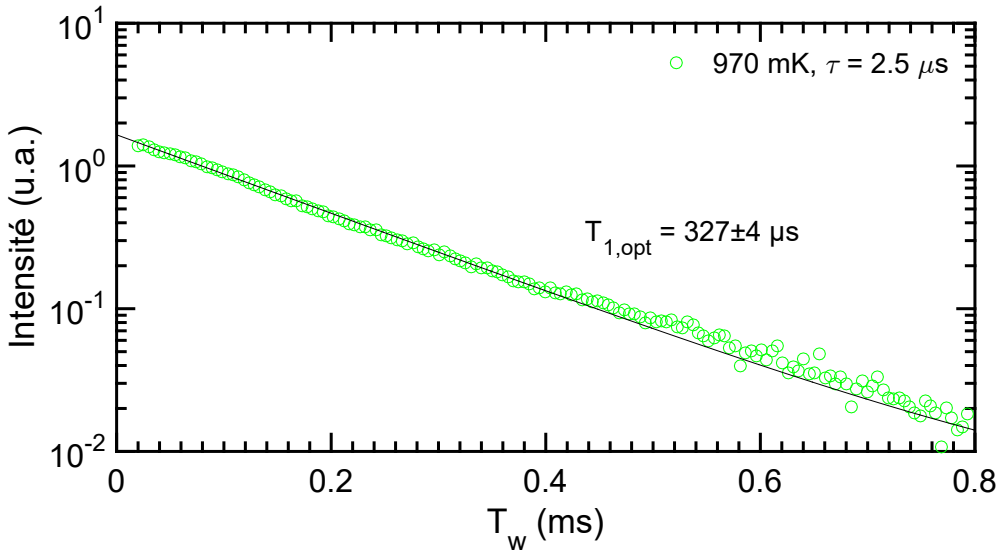


FIGURE VI.21 – Intensité de l'écho de photon 3 impulsions en fonction de T_w, pour un $\tau = 2.5$ μs constant, et T = 970 mK. L'axe des ordonnées est en échelle logarithmique et la courbe est ajustée par rapport à l'équation (VI.14).

En prenant en considération le comportement linéaire de Γ_{eff} par rapport à T_w, il apparaît que $R * \tau \ll R * T_w \ll 1$ dans la fenêtre 50-400 μs, ce qui ramène l'équation (VI.14) à l'expression $\Gamma_{eff}(T_w) \approx \Gamma_0 + 0.5 * \Gamma_{SD} * R * T_w$. La valeur extrapolée à l'origine est légèrement plus faible, mais bien cohérente, avec la valeur trouvée dans le cas de l'écho à 2 impulsions, et la diffusion spectrale ne varie que très peu avec la température, avec des pentes variant de 14 à 30 kHz/ms. Sur l'échelle des délais utilisés lors des mesures de cohérence (jusqu'à 12 μs), la diffusion spectrale n'a donc pas d'influence majeure. Il est intéressant de noter que cela n'est pas vrai

pour tous les ions terres rares dans la matrice $LiNbO_3$, l'ion thullium présente par exemple une évolution bien exponentielle de la largeur homogène en fonction de T_w [333].

En faisant varier T_w tout en laissant le délai τ constant, il est possible de remonter au $T_{1,opt}$ grâce à l'intensité de l'écho, ce qui est effectué à 970 mK et illustré en Figure VI.21. En considérant une largeur effective Γ_{eff} dépendante du temps, estimée grâce aux coefficients de l'ajustement linéaire à 970 mK ($f(T_w) = 0.0143062*T_w+28.224$, en kHz), l'équation (VI.14) peut être utilisée, et $T_{1,opt} = 327\pm4$ μs est obtenu. Cette valeur est raisonnablement cohérente avec celle obtenue par fluorescence (440 $\pm$ 5 μs) à 11 K, et confirme la faible influence de la diffusion spectrale.

VI.6 À retenir

⇒ Une étude exhaustive des propriétés de l'ion $^{171}Yb^{3+}$ dans la matrice monocristalline $LiNbO_3$ a été menée. Ce matériau prometteur pour des perspectives d'intégration permet d'exploiter le point ZEFOZ à champ magnétique nul de ^{171}Yb, et les valeurs déterminées dans ce Chapitre sont résumées dans la Table VI.3.

Fréquence	Γ_{inh} (E // $\vec{c}$)	Γ_{inh} (E $\perp \vec{c}$)	$T_{1,opt}$ (fluorescence)	f_c	f_a	$R_{0\leftrightarrow0}$	$\beta_{0\leftrightarrow0}$
305.750 (THz)	50 GHz	45 GHz	440 μs	5.5 10^{-7}	4.0 10^{-7}	361 s^{-1}	16%

$A(1)$	$A(2)$	$A(3)$	$g_{//}$	$g_\perp$	$T_{1,spin}$ †	ΔE_{moyen} (trou)	$T_{2,opt}$ †
2.4 (g) 6.83 (e)	2.4 (g) 1.07 (e)	3.57 (g) 0.09 (e)	4.5 (g) 3.5 (e)	2.7 (g) - (e)	25 ms (court) 121 ms (long)	57.7 cm^{-1}	9.28 μs (34 kHz)

Γ_{inh}/Γ_h	ΔE (cohérence)	$T_{1,opt}$ † (écho 3P)
10^6	87.3 cm^{-1}	327 μs

TABLE VI.3 – Principales caractéristiques du système ^{171}Yb:LN déterminées dans le Chapitre. Les abbréviations (g) et (e) employées pour décrire les tenseurs g et A correspondent à l'état fondamental $^2F_{7/2}$ et l'état excité $^2F_{5/2}$. Les valeurs dotées du symbole † sont celles enregistrées à 970 mK, dans le cas où des études en température ont été menées.

⇒ L'analyse de la structure révélée par creusement de troux spectraux optiques sous champ magnétique dévoile une symétrie C_1/C_3, dont la perturbation dans le niveau fondamental

est assez faible pour ne pas apparaître, mais qui est bien visible dans le niveau excité. Cette configuration du monocristal se retrouve dans des guides d'onde en ^{171}Yb:LNOI, et la largeur de trous optiques et de spin sont comparables. Le temps de vie des transitions de spin est limité par les flip-flops entre ^{171}Yb.

⇒ Une largeur homogène comparable aux ions non Kramers dans LN a été obtenue. Le bain de spins nucléaires ne semble pas être la source dominante de déphasage, mais plutôt les flip-flops entre ^{171}Yb. La diffusion spectrale a également été étudiée, et ne présente pas d'influence majeure sur les mesures.

Conclusion

Les ions de terres rares s'inscrivent au cœur des moyens de communication futurs. Leur utilisation pourrait s'appliquer dans des réseaux de communication quantiques, en les exploitant dans des mémoires pour des états éventuellement intriqués, vecteurs de l'information. Ils pourraient également être couplés à des architectures d'analyse spectrale, pour le traitement des signaux de télécommunication classiques. Leur attrait provient de leur capacité à conserver la cohérence d'un état de superposition pendant de longues durées, ainsi que du nombre important de canaux spectraux accessibles. Les ions possédant un spin électronique permettent de manipuler des photons de différents domaines de fréquence, mais sont en général très sensibles à leur environnement. Ceux dotés d'un spin nucléaire présentent une structure hyperfine, dans laquelle le stockage d'un état quantique peut se faire sur des échelles particulièrement longues, à condition que cette structure puisse être exploitée de manière la plus simple possible. Enfin, la possibilité d'adresser un système de façon optique dans le proche infra-rouge est très avantageuse pour une future implémentation. La réduction en échelle est très prometteuse pour les ions de terres rares, et des exemples d'insertions dans des couches minces ou encore des nanoparticules démontrent régulièrement une amélioration des propriétés obtenues. Cependant à l'heure actuelle, la plateforme permettant d'exploiter au mieux les ions de terres rares est le monocristal, dans lequel les temps de cohérence sont à ce jour inégalés.

Ce doctorat s'est ainsi concentré sur l'ion ^{171}Yb, possédant un spin électronique mais aussi nucléaire. Sa structure hyperfine simple ainsi que sa transition optique à 980 nm en font un candidat sérieux pour les applications en mémoires quantiques et analyse spectrale. Cet isotope attractif a pu être inséré dans deux matrices, présentant chacune des avantages bien distincts. Y_2SiO_5 offre un faible bruit magnétique aux dopants terres rares, et dans le cas de ^{171}Yb, l'ensemble des transitions de l'ion sont ZEFOZ sous champ magnétique nul, ce qui le protège d'autant plus des déphasages engendrés par l'environnement. Des études précédentes avaient démontré tout le potentiel de ^{171}Yb:YSO pour la réalisation de mémoires quantiques, avec un échantillon dopé à hauteur de 10 ppm. Cependant, malgré des propriétés de cohérence remarquables et une largeur inhomogène étroite, ce système s'est révélé être limité par les relaxations croisées entre ^{171}Yb voisins. Grâce à une approche axée sur les conditions de croissance, nous avons alors entrepris d'identifier les paramètres d'utilisation optimaux de ce système, en regard des grandeurs d'intérêt pour les différentes applications visées. L'insertion de ^{171}Yb dans la matrice $LiNbO_3$ a également été étudiée, pour établir une référence pour la potentielle intégration de cet ion dans des structures photoniques. Ainsi, en profitant des procédés de fabrication déjà matures technologiquement pour ce matériau, une architecture de haute qualité cristalline compensant la faiblesse des transitions 4f pourrait voir le jour.

Grâce à la possibilité de produire des monocristaux de haute qualité au laboratoire par la méthode Czochralski, nous avons pu effectuer plusieurs croissances pour tenter de réduire les flip-flops, sensibles au carré de la densité en ion ^{171}Yb, ainsi que d'améliorer la largeur inhomogène optique des échantillons de ^{171}Yb:YSO. Un tirage permettant d'étudier

un dopage à 2 ppm a été réalisé, puis cette même concentration a été utilisée pour comprendre l'effet de la présence à faible pourcentage de dioxygène dans l'atmosphère de croissance.

Le désordre introduit par le dopage dans un cristal parfait voudrait que dans des cristaux de haute qualité, généralement obtenue pour YSO, la largeur inhomogène soit proportionnelle à la concentration en ion de terre rare. Cependant, ces deux grandeurs semblent décorrélées à faible dopage, et des échantillons dopés à 2 et 5 ppm ont présenté des largeurs inhomogènes optiques d'environ 1 GHz, supérieures à celle obtenue dans l'échantillon dopé à 10 ppm. Une recherche de la cause de cet élargissement inhomogène a été entreprise, et une étude des profils en absorption des transitions optiques a indiqué que la variation semblait provenir de défauts étendus. Une attaque chimique des différents échantillons a alors été effectuée, et a révélé une dispersion des densités de dislocation dans les cristaux, proportionnelle à la largeur inhomogène optique. Pour de si faibles concentrations, cette largeur inhomogène semble donc plutôt dépendre de la qualité cristalline. La croissance effectuée sous oxygène, plus instable que la précédente, présente d'ailleurs des largeurs plus élevées pour tous les échantillons par rapport à la croissance sous atmosphère neutre. La largeur inhomogène de spin a aussi été étudiée, et il est apparu qu'elle ne présente pas de variations entre échantillons, à la différence du domaine optique. Les paramètres de l'Hamiltonien de spin ont été déterminés pour l'échantillon dopé à 2 ppm, en accord avec la littérature. Enfin, les conditions expérimentales optimales pour des applications sous champ ont été déterminées.

Dans la largeur inhomogène des ions de terres rares, il est possible d'effectuer un creusement de trous spectraux, propriété utilisée pour les applications en mémoires quantiques, mais aussi en analyse spectrale. Elle permet notamment d'obtenir la valeur de $T_{1,spin}$, le temps de vie des populations des niveaux de spin, à partir du déclin du trou creusé. Pour étudier l'effet des conditions de croissance sur cette grandeur, $T_{1,spin}$ a été mesuré pour les différentes concentrations et atmosphères de croissance, mais aussi en fonction de la transition optique interrogée, ainsi que de la température. Dans le cas des mémoires quantiques, il est important de conserver le trou le plus longtemps possible, au sein d'un peigne spectral sur lequel diffractent les photons à stocker. Dans cette optique, la réduction du dopage est cruciale, car elle permet de diminuer fortement le taux de flip-flop, et ainsi obtenir des $T_{1,spin}$ plus longs. L'atmosphère de croissance plus riche en oxygène permet de prolonger encore ce temps, probablement grâce à une variation de $\Gamma_{inh,spin}$. Enfin, en choisissant une transition isolée dans l'échantillon le moins dopé, il est possible de privilégier un régime de relaxation croisée plus lent, et d'allonger $T_{1,spin}$. Des valeurs de $T_{1,spin}$ aux alentours de la vingtaine de secondes ont par exemple été obtenues pour un échantillon dopé à 2 ppm, dans la transition 4g1e à 970 mK. Dans le cadre de l'analyse spectrale, cette grandeur n'a pas grand intérêt à être longue, car elle limite la résolution temporelle de l'analyseur. Il est alors intéressant d'utiliser l'échantillon dopé à 10 ppm aux alentours de 5 K, où $T_{1,spin}$ n'est plus limité par les flip-flops mais par les interactions Raman à deux phonons. Cette température permet d'obtenir des valeurs comparables au système Tm:YAG à 3 K, traditionnellement utilisé pour cette application. Ainsi, un gain en absorption et une structure simplifiée sont possibles, et le système peut surtout être exploité à plus haute température.

La propriété de cohérence, qui est au cœur des deux applications visées, permet de stocker la superposition d'état dans le cadre d'une mémoire quantique, mais détermine aussi la résolution spectrale d'un analyseur. Dans les deux cas, la largeur homogène doit donc être la plus étroite possible, et ce même à haute température, si le système ^{171}Yb:YSO doit être utilisé en analyse spectrale. La réduction du dopage permet de diminuer le déphasage induit par les flip-flops, et permet d'enregistrer à 3.5 K le plus long $T_{2,opt}$ optique enregistré dans YSO à champ nul pour un ion Kramers (1.1 ms), avec l'échantillon dopé à 2 ppm. Sur des échelles temporelles aussi

importantes, les déclins sont plus marqués par la diffusion spectrale. Pour la transition de spin, du découplage dynamique a pu être effectué, permettant de dépasser les 130 ms de $T_{2,spin}$. L'atmosphère de croissance permet également d'améliorer la cohérence optique (1.46 ms), lorsque la stabilité du tirage n'est pas trop dégradée. De plus, en étudiant la largeur homogène obtenue dans chaque transition forte, il apparaît que les flip-flops peuvent avoir une influence sur la valeur de $\Gamma_{h,opt}$ à faible dopage par le biais des processus de relaxation de type $T_{1,spin}$, mais aussi via les déphasages induits. En effet, les transitions isolées présentent une cohérence accrue, en partie due à leur plus faible sensibilité aux perturbations de l'environnement. Ces propriétés sont très prometteuses pour l'implémentation d'une mémoire quantique AFC, et ce en exploitant ou pas les transitions de spin. Enfin, des études en températures ont été réalisées pour déterminer dans quelle mesure la structure obtenue par creusement de trous spectraux à 5 K dans l'échantillon dopé à 10 ppm pouvait être couplée à des largeurs homogènes faibles. Le processus de déphasage principal est alors l'interaction Raman. La limite supérieure de 25 kHz, imposée par la largeur spectrale des canaux de communication en analyse spectrale, n'est franchie qu'aux alentours de 10 K dans ^{171}Yb:YSO. Dans Tm:YAG, cette contrainte n'est déjà plus respectée à 5 K, positionnant notre système comme une alternative viable pour l'analyse spectrale.

Pour l'exploitation des ions de terres rares dans les mémoires quantiques et pour l'analyse spectrale, il est important d'avoir un système fortement absorbant. Pour compenser l'absorption faible due aux transitions 4f-4f par une augmentation des taux d'émission, des cavités peuvent être utilisées. Pour l'heure, les structures photoniques à base de YSO ne sont pas très développées, à la différence des systèmes à base de $LiNbO_3$. Aucune étude de référence sur un échantillon monocristallin de ^{171}Yb:LN n'existe, ce qui ne permet pas d'estimer correctement le potentiel de ce système pour l'intégration de cet ion Kramers. Ainsi, nous avons exploré ce système pour essayer d'en produire une caractérisation complète, et comparer certaines de ses propriétés avec celles d'un guide d'onde en LN implanté avec des ions ^{171}Yb. La force d'oscillateur, ainsi que la largeur inhomogène optique ont été déterminées, positionnant favorablement notre système par rapport aux autres cristaux de LN dopés aux ions de terres rares. La structure hyperfine a été identifiée par creusement de trous spectraux sous champ magnétique, et confirmée par ODMR. Il apparaît que toutes les transitions ne sont pas ZEFOZ dans cette matrice. La largeur des trous est comparable dans le monocristal et le guide d'onde, indiquant que la qualité cristalline n'y est pas trop dégradée par l'implantation. $T_{1,spin}$ est étudié en fonction de la température, et la centaine de ms obtenue à faible température, limitée par les flip-flops, augmente ensuite par interaction avec des phonons localisés à basse fréquence. Une largeur homogène optique de 35 kHz est obtenue à basse température, et permet d'atteindre un nombre de canaux spectraux importants, compte tenu de la largeur inhomogène de 50 GHz. $\Gamma_{h,opt}$ est régie par le même processus que $T_{1,spin}$ en température, et une discussion sur le type de perturbations limitant la largeur homogène à basse température est proposée. Il apparaît que ce ne sont pas les spins nucléaires de la matrice qui sont à l'origine du plateau en dessous de 6 K, mais bien les flip-flops entre ^{171}Yb voisins, qui peuvent être réduits en diminuant la concentration en ion. Enfin, la diffusion spectrale est étudiée, et ne semble pas avoir une influence importante sur le système. ^{171}Yb:LN apparaît donc comme une piste prometteuse pour l'intégration d'ion de terre rare paramagnétique dans des structures photoniques.

Bien que leur réduction en échelle ne soit pas encore technologiquement possible dans tous les matériaux, les monocristaux dopés aux ions de terres rares ont encore de beaux jours devant eux. L'étude précise des caractéristiques du matériau est capitale, et a permis d'optimiser un système présentant déjà des propriétés remarquables. Une perspective possible du travail réalisé sur les conditions de croissance dans YSO pourrait être d'allonger la longueur de l'affinage en début de tirage, pour tenter de réduire la densité de dislocations. Dans le cas de l'analyse spectrale, il est

nécessaire d'avoir une largeur homogène étroite, et un $T_{1,spin}$ de l'ordre de la ms, au dessus de 5 K, dans une région où les propriétés de ^{171}Yb:YSO semblent s'homogénéiser en fonction du dopage. Il serait alors intéressant d'effectuer la croissance d'un échantillon de ^{171}Yb:YSO avec un dopage plus élevé que 10 ppm, pour estimer si le cristal possède encore des propriétés exploitables entre 5 et 10 K, mais avec un coefficient d'absorption bien plus élevé. Dans le cas des mémoires quantiques où il est préférable de rester à basse température et faible dopage, ce problème d'absorption faible dans ^{171}Yb:YSO pourrait être étudié sous un angle différent. En effet, en polarisant fortement les populations dans certaines transitions, il serait possible d'obtenir des coefficients d'absorption bien supérieurs. Par exemple à 100 mK, seuls les niveaux $|1g\rangle$ et $|2g\rangle$ sont censés être peuplés. Cela nécessite cependant de descendre assez bas en température pour ne plus peupler toutes les transitions, ce qui est plus difficile expérimentalement. Dans le cas des dopages à 5 et 10 ppm, les populations peuvent aussi être polarisées par DEOP. Une étude approfondie de cette région de température pourrait ainsi nous permettre de comprendre plus en profondeur les mécanismes de relaxation en jeu dans ^{171}Yb:YSO. Pour ce qui est de la bande passante limitée dans notre système, une croissance de ^{171}Yb:YSO co-dopé avec un ion de terre rare de rayon ionique plus élevé (par exemple Sc^{3+} ou Eu^{3+}) pourrait être bénéfique pour l'analyse spectrale, en produisant une bande passante plus élevée. Devra alors s'en suivre une étude spectroscopique comparée pour déterminer si le co-dopage n'a pas d'effets trop néfastes sur les propriétés du système. Enfin, dans le cas de l'utilisation de la matrice $LiNbO_3$, l'échantillon ne possédait pas une qualité cristalline très élevée, ce qui a pu amoindrir certaines propriétés du système. Une optimisation des paramètres de croissance serait bénéfique, ainsi qu'une étude en fonction du dopage en ^{171}Yb. En effet, d'après notre hypothèse, les flip-flops entre ^{171}Yb sont les principaux responsables du déphasage à basse température. La réduction du dopage, qui avait motivé l'étude de l'échantillon de ^{171}Yb:YSO dopé à 2 ppm, pourrait alors être la clé permettant d'améliorer les propriétés de ^{171}Yb:LN, et motiverait d'autant plus la réalisation de guides d'onde ou de cavités.

Annexes

Déconvolution des spectres d'absorption

Script Matlab contenant une fonction principale deconv_2ppmIID2 et 3 sous-fonctions. Ici, les paramètres correspondent à la déconvolution du spectre d'absorption de l'échantillon dopé à 2 ppm, site II, E//D2 :

```
% Fonction principale
% Permet de fitter 16 coefficients (un pour chaque transition), un global,
% et un pour l'isotope 0

function [pop] = deconv_2ppmIID2(data,num_fig,popmin,popmax)


% Taux de branchement


B=[0.15  0.06  0.08  0.71
0.06  0.16  0.70  0.04
0.07  0.73  0.15  0.05
0.73  0.05  0.07  0.19];


% Bmin=B-0.05; % Ajustement possible pour le site I
% Bmax=B+0.05;

% coefficient d'absorption global


alpha_tot_dep=1.1144;
alpha_tot_inf=0.1144;
alpha_tot_sup=2.1144;


% largeur des raies pour I=1/2


width_tot_dep=0.5;
width_tot_inf=0.5;
width_tot_sup=1.5;


% offset en frequence pour I=0
```

```
offset_I0_dep=-0.1917;
offset_I0_inf=-0.1917;
offset_I0_sup=-0.1917;

% largeur des raies pour I=0

width_I0_dep=1.3;
width_I0_inf=0.5;
width_I0_sup=1.5;

% offset en frequence du massif

offset_tot_dep=-0.1772;
offset_tot_inf=-0.7772;
offset_tot_sup=-0.1772;

% coefficient d'absorption pour I=0

alpha_I0_dep=0.0462;
alpha_I0_inf=0.0429;
alpha_I0_sup=0.0462;

% Population

Pop_dep(1:4) = 1;
popmin=[0 0 0 0];
popmax=[1 1 1 1];

% Contraintes sur la population

Pop_sup=[popmax(1) popmax(2) popmax(3) popmax(4)];
Pop_inf=[popmin(1) popmin(2) popmin(3) popmin(4)];

%Contraintes imposées lors du fit

coefdep = [alpha_tot_dep width_tot_dep offset_I0_dep alpha_I0_dep width_I0_dep B(1,1)
B(1,2) B(1,3) B(1,4) B(2,1) B(2,2) B(2,3) B(2,4) B(3,1) B(3,2) B(3,3) B(3,4)];

coeflow=    [alpha_tot_inf width_tot_inf offset_I0_inf alpha_I0_inf width_I0_inf
Bmin(1,1) Bmin(1,2) Bmin(1,3) Bmin(1,4) Bmin(2,1) Bmin(2,2) Bmin(2,3) Bmin(2,4)
Bmin(3,1) Bmin(3,2) Bmin(3,3) Bmin(3,4)];

coefhigh=   [alpha_tot_sup width_tot_sup offset_I0_sup alpha_I0_sup width_I0_sup
Bmax(1,1) Bmax(1,2) Bmax(1,3) Bmax(1,4) Bmax(2,1) Bmax(2,2) Bmax(2,3) Bmax(2,4)
```

```
Bmax(3,1) Bmax(3,2) Bmax(3,3) Bmin(3,4)];


coefdep(17:20)=Pop_dep;
coeflow(17:20)=Pop_inf;
coefhigh(17:20)=Pop_sup;


coefdep(21)=offset_tot_dep;
coeflow(21)=offset_tot_inf;
coefhigh(21)=offset_tot_sup;

% %La fonction fmincon optimise les valeurs précédentes pour s'ajuster au
% %mieux au spectre d'absorption en prenant des valeurs de départ coefdep,
% %des contraintes: bornes inférieures coeflow, et bornes supérieures
% %coefhigh

OPTIONS=optimset('fmincon')
coeffinal = fmincon(@coeffit,coefdep,[],[],[],[],coeflow,coefhigh,[],OPTIONS)
coef=coeffinal;

% definit les valeurs extraites du meilleur fit ...


alpha_tot=coef(1);
width_tot=coef(2);
offset_I0=coef(3);
alpha_I0=coef(4);
width_I0=coef(5);

Branch = [coef(6) coef(7) coef(8) 1-coef(6)-coef(7)-coef(8)
coef(10) coef(11) coef(12) 1-coef(10)-coef(11)-coef(12)
coef(14) coef(15) coef(16) 1-coef(14)-coef(15)-coef(16)
1-coef(6)-coef(10)-coef(14) 1-coef(7)-coef(11)-coef(15) 1-coef(8)-coef(12)-coef(16) ...
1-(1-coef(6)-coef(7)-coef(8))-(1-coef(10)-coef(11)-coef(12))-
                                          (1-coef(14)-coef(15)-coef(16))];

Pop(1) = coef(17);
Pop(2) = coef(18);
Pop(3) = coef(19);
Pop(4)= coef(20);
offset_tot=coef(21);

% ... pour tracer la déconvolution obtenue

plot_data_and_fit(alpha_tot,width_tot,offset_I0,alpha_I0,width_I0,Branch,Pop(1,:),...
offset_tot(1),data,num_fig);


pop = coef(17:20);
```

```
% largeur inhomogène optique obtenue


width_tot


% Sous-fonction 1 : définit l'ensemble des valeurs à ajuster :


function [chisqr_tot] = coeffit(coef)

alpha_tot=coef(1);
width_tot=coef(2);
offset_I0=coef(3);
alpha_I0=coef(4);
width_I0=coef(5);

Branch = [coef(6) coef(7) coef(8) 1-coef(6)-coef(7)-coef(8)
coef(10) coef(11) coef(12) 1-coef(10)-coef(11)-coef(12)
coef(14) coef(15) coef(16) 1-coef(14)-coef(15)-coef(16)
1-coef(6)-coef(10)-coef(14) 1-coef(7)-coef(11)-coef(15) 1-coef(8)-coef(12)-coef(16) ...
1-(1-coef(6)-coef(7)-coef(8))-(1-coef(10)-coef(11)-coef(12))-
                                          (1-coef(14)-coef(15)-coef(16))];

Pop(1) = coef(17);
Pop(2) = coef(18);
Pop(3) = coef(19);
Pop(4)=coef(20);
offset_tot=coef(21);

chisqr=calc_error(alpha_tot,width_tot,offset_I0,alpha_I0,width_I0,Branch,Pop,...
offset_tot,data);

chisqr_tot=chisqr
end


% Sous-fonction 2 : simulation du spectre et calcul de l'erreur relative
au spectre expérimental :


function[chisqr] = calc_error(alpha_tot,width_tot,offset_I0,alpha_I0,width_I0,Branch,...
Pop,offset_tot,data)
Eg12 = 0.5288;
Eg23 = 1.8417;
Eg34 = 0.6547;

Ee12 = 2.62;
Ee23 = 1.79;
Ee34 = 0.28;


freq=data(:,1);
```

```
freq=freq+offset_tot;

Eg(1)=0;
Eg(2)=Eg(1)+Eg12;
Eg(3)=Eg(2)+Eg23;
Eg(4)=Eg(3)+Eg34;
Ee(1)=0;
Ee(2)=Ee(1)+Ee12;
Ee(3)=Ee(2)+Ee23;
Ee(4)=Ee(3)+Ee34;
Eg0=(Eg(4)-Eg(1))/2;
Ee0=(Ee(4)-Ee(1))/2;

k=1;
for i=1:4
for j=1:4

Transitions(k)=Ee(j)-Eg(i)-Ee(1)+Eg(4)-5;
k=k+1;
end
end

E0=-5+Ee0+Ee0+offset_I0;
i=1;
% utiliser l fonction gaussian lorentzian pVoigt(mu à définir)
line1=abs(alpha_tot*Pop(1)*Branch(1,1)*gaussian(freq,Transitions(1),width_tot));
line2=abs(alpha_tot*Pop(1)*Branch(1,2)*gaussian(freq,Transitions(2),width_tot));
line3=abs(alpha_tot*Pop(1)*Branch(1,3)*gaussian(freq,Transitions(3),width_tot));
line4=abs(alpha_tot*Pop(1)*Branch(1,4)*gaussian(freq,Transitions(4),width_tot));
line5=abs(alpha_tot*Pop(2)*Branch(2,1)*gaussian(freq,Transitions(5),width_tot));
line6=abs(alpha_tot*Pop(2)*Branch(2,2)*gaussian(freq,Transitions(6),width_tot));
line7=abs(alpha_tot*Pop(2)*Branch(2,3)*gaussian(freq,Transitions(7),width_tot));
line8=abs(alpha_tot*Pop(2)*Branch(2,4)*gaussian(freq,Transitions(8),width_tot));
line9=abs(alpha_tot*Pop(3)*Branch(3,1)*gaussian(freq,Transitions(9),width_tot));
line10=abs(alpha_tot*Pop(3)*Branch(3,2)*gaussian(freq,Transitions(10),width_tot));
line11=abs(alpha_tot*Pop(3)*Branch(3,3)*gaussian(freq,Transitions(11),width_tot));
line12=abs(alpha_tot*Pop(3)*Branch(3,4)*gaussian(freq,Transitions(12),width_tot));
line13=abs(alpha_tot*Pop(4)*Branch(4,1)*gaussian(freq,Transitions(13),width_tot));
line14=abs(alpha_tot*Pop(4)*Branch(4,2)*gaussian(freq,Transitions(14),width_tot));
line15=abs(alpha_tot*Pop(4)*Branch(4,3)*gaussian(freq,Transitions(15),width_tot));
line16=abs(alpha_tot*Pop(4)*Branch(4,4)*gaussian(freq,Transitions(16),width_tot));
linezero=abs(alpha_I0*gaussian(freq,E0,width_I0));

Somme=line1+line2+line3+line4+line5+line6+line7+line8+line9+line10+line11+
line12+line13+line14+line15+line16+linezero;

% differrence entre le spectre simulé et le spectre expérimental

chisqr = sum(abs(data(:,2)-Somme));

end
```

```
% Sous-fonction 3 : trace la déconvolution et le spectre expérimental :


function[] = plot_data_and_fit(alpha_tot,width_tot,offset_I0,alpha_I0,width_I0,...
Branch,Pop,offset_tot,data,num)
Eg12 = 0.5288;
Eg23 = 1.8417;
Eg34 = 0.6547;

Ee12 = 2.62;
Ee23 = 1.79;
Ee34 = 0.28;


freq=data(:,1);
freq=freq+offset_tot;

Eg(1)=0;
Eg(2)=Eg(1)+Eg12;
Eg(3)=Eg(2)+Eg23;
Eg(4)=Eg(3)+Eg34;
Ee(1)=0;
Ee(2)=Ee(1)+Ee12;
Ee(3)=Ee(2)+Ee23;
Ee(4)=Ee(3)+Ee34;
Eg0=(Eg(4)-Eg(1))/2;
Ee0=(Ee(4)-Ee(1))/2;

k=1;
for i=1:4
for j=1:4

Transitions(k)=Ee(j)-Eg(i)-Ee(1)+Eg(4)-5;
k=k+1;
end
end

E0=-5+Ee0+Ee0+offset_I0;
i=1;

line1=abs(alpha_tot*Pop(1)*Branch(1,1)*gaussian(freq,Transitions(1),width_tot));
line2=abs(alpha_tot*Pop(1)*Branch(1,2)*gaussian(freq,Transitions(2),width_tot));
line3=abs(alpha_tot*Pop(1)*Branch(1,3)*gaussian(freq,Transitions(3),width_tot));
line4=abs(alpha_tot*Pop(1)*Branch(1,4)*gaussian(freq,Transitions(4),width_tot));
line5=abs(alpha_tot*Pop(2)*Branch(2,1)*gaussian(freq,Transitions(5),width_tot));
line6=abs(alpha_tot*Pop(2)*Branch(2,2)*gaussian(freq,Transitions(6),width_tot));
line7=abs(alpha_tot*Pop(2)*Branch(2,3)*gaussian(freq,Transitions(7),width_tot));
line8=abs(alpha_tot*Pop(2)*Branch(2,4)*gaussian(freq,Transitions(8),width_tot));
line9=abs(alpha_tot*Pop(3)*Branch(3,1)*gaussian(freq,Transitions(9),width_tot));
line10=abs(alpha_tot*Pop(3)*Branch(3,2)*gaussian(freq,Transitions(10),width_tot));
line11=abs(alpha_tot*Pop(3)*Branch(3,3)*gaussian(freq,Transitions(11),width_tot));
line12=abs(alpha_tot*Pop(3)*Branch(3,4)*gaussian(freq,Transitions(12),width_tot));
```

```
line13=abs(alpha_tot*Pop(4)*Branch(4,1)*gaussian(freq,Transitions(13),width_tot));
line14=abs(alpha_tot*Pop(4)*Branch(4,2)*gaussian(freq,Transitions(14),width_tot));
line15=abs(alpha_tot*Pop(4)*Branch(4,3)*gaussian(freq,Transitions(15),width_tot));
line16=abs(alpha_tot*Pop(4)*Branch(4,4)*gaussian(freq,Transitions(16),width_tot));
linezero=abs(alpha_I0*gaussian(freq,E0,width_I0));

Somme=line1+line2+line3+line4+line5+line6+line7+line8+line9+line10+line11+
line12+line13+line14+line15+line16+linezero;



fig=figure
hold on
plot(freq,data(:,2))
plot(freq,linezero')
plot(freq,Somme)
plot(freq,line1')
plot(freq,line2')
plot(freq,line3')
plot(freq,line4')
plot(freq,line5')
plot(freq,line6')
plot(freq,line7')
plot(freq,line8')
plot(freq,line9')
plot(freq,line10')
plot(freq,line11')
plot(freq,line12')
plot(freq,line13')
plot(freq,line14')
plot(freq,line15')
plot(freq,line16')
plt=Plot(fig)
plt.XLim=[-8 8];
plt.YLim=[-0.1 0.3];
plt.XLabel = 'Frequency (GHz)';
plt.YLabel = 'Abs. Coef. (cm^{-1})';
plt.Legend={'E//D_2','Deconvolution'}
plt.LineStyle={'-',':','-','-','-'}
plt.Colors = {hex2rgb('009100'),hex2rgb('990099'),[1 0 0],}


end

end
```

Alfa Aesar

Certificate of analysis

Yttrium(III) oxide, REacton®, 99.99% (REO)

Stock Number: 11181
Lot Number: B02X020

Analysis

Y_2O_3	> 99.999 %
Total REO	99.11 %
D_{50}	4.90 µm

La_2O_3	< 0.00010 %	CeO_2	< 0.00010 %	Pr_6O_{11}	< 0.00010 %
Nd_2O_3	< 0.00010 %	Sm_2O_3	< 0.00005 %	Eu_2O_3	< 0.00010 %
Gd_2O_3	< 0.00010 %	Tb_4O_7	< 0.00010 %	Dy_2O_3	< 0.00010 %
Ho_2O_3	< 0.00010 %	Er_2O_3	< 0.00010 %	Tm_2O_3	< 0.00010 %
Lu_2O_3	< 0.00010 %	Fe_2O_3	0.00018 %	SiO_2	0.0015 %
CaO	0.0003 %	Yb_2O_3	0.00003 %	CuO	< 0.0002 %
PbO	< 0.0002 %	NiO	< 0.0002 %	Cl	< 0.0050 %
Na_2O	< 0.0005 %				

Alfa Aesar

Certificate of analysis

Certified by:

Quality Control

Product No.: 11181

Product: Yttrium(III) oxide, REacton, 99.99% (REO)

Lot No.: R15B009

Y_2O_3	99.999 %
Total REO	99.50 %
D_{50}	4.986 µm
Loss on ignition	0.44 %
Surface area	1.74

La_2O_3	< 0.00010 %	CeO_2	< 0.00005 %	Pr_6O_{11}	< 0.00005 %
Nd_2O_3	< 0.00005 %	Sm_2O_3	< 0.00005 %	Eu_2O_3	< 0.00005 %
Gd_2O_3	< 0.00005 %	Tb_4O_7	< 0.00010 %	Dy_2O_3	< 0.00010 %
Ho_2O_3	< 0.00015 %	Er_2O_3	< 0.00005 %	Tm_2O_3	< 0.00005 %
Lu_2O_3	< 0.00005 %	Fe_2O_3	0.00018 %	SiO_2	0.0025 %
CaO	0.0012 %	Cl	0.0085 %		

This document has been electronically generated and does not require a signature.

Order our products online **www.alfa.com**

ThermoFisher SCIENTIFIC

FIGURE 1 – Certificat d'analyse du précurseur Y_2O_3 utilisé pour l'échantillon dopé à 10 ppm, fourni par Alfa Aesar.

FIGURE 2 – Certificat d'analyse du précurseur Y_2O_3 utilisé pour l'échantillon dopé à 2 ppm, fourni par Alfa Aesar.

même lot de SiO_2, dont le certificat d'analyse est présenté en Figure 3. Enfin, l'ensemble des éléments analysés par GDMS est présenté dans les Figure 4 et Figure 5. Les résultats rela-

This document has been electronically generated and does not require a signature.

Product No.:	36346
Product:	Silicon(IV) oxide, 99.99% (metals basis)
Lot No.:	N09B040

Ca	< 5
Potassium	< 0.002 %
Sodium	< 0.008 %

FIGURE 3 – Certificat d'analyse du précurseur SiO_2 utilisé pour toutes les croissances de ^{171}Yb:YSO, fourni par Alfa Aesar.

Elément	^{171}Yb:YSO 2 ppm	^{171}Yb:YSO 10 ppm	(1000)Eu, (100)Pr, (100)Er, (50)Yb:YSO (ppm)	(2500)Ca, (1000)Eu, (100)Pr, (100)Er, (50)Yb:YSO (ppm)	YSO (échantillon non dopé)	Limite détection
Li	0,12	< 0.01	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0,05
Be	< 0.01	< 0.01	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0,05
B	< 0.01	< 0.01	0,45	0,25	0,51	0,1
O	Matrice	Matrice	Matrice	Matrice	Matrice	Matrice
F	~ 0.86	~ 1.4	< 5	< 5	~ 20	0,5
Na	0,56	0,79	3,1	3,3	0,32	0,1
Mg	21	0,66	1,3	7,1	0,17	0,1
Al	1,1	0,72	4,3	2,8	0,85	0,5
Si	Matrice	Matrice	Matrice	Matrice	Matrice	Matrice
P	1,0	0,09	6,4	10	1,8	1
S	0,18	0,13	21	12	0,24	0,1
Cl	0,10	0,08	51	20	< 0.5	0,5
K	0,29	0,27	6,2	5,6	< 0.5	0,5
Ca	1,8	2,0	61	100	< 1	1
Sc	< 0.01	< 0.01	< 0.5	< 0.5	< 0.05	0,05
Ti	0,18	0,03	0,25	0,62	0,58	0,5
V	0,14	0,02	< 0.1	0,12	< 0.05	0,05
Cr	0,12	0,02	0,72	0,81	< 1	1
Mn	0,02	< 0.01	0,15	0,19	< 0.05	0,05
Fe	1,9	0,07	3,8	5,4	< 0.5	0,5
Co	< 0.05	< 0.05	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0,1
Ni	< 0.05	< 0.05	< 0.5	0,57	< 0.5	0,5
Cu	< 0.05	< 0.05	1,4	4,5	< 0.5	0,5
Zn	< 0.05	< 0.05	< 5	8,9	< 0.1	0,1
Ga	< 0.05	< 0.05	< 0.5	< 0.5	< 0.2	0,2
Ge	< 0.1	< 0.1	< 1	< 1	< 0.5	0,5
As	< 0.05	< 0.05	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0,5
Se	< 0.1	< 0.1	< 1	< 1	< 0.5	0,5
Br	< 0.1	< 0.1	< 5	< 5	< 0.1	0,1
Rb	< 0.05	< 0.05	< 0.5	< 0.5	< 0.1	0,1
Sr	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0,5
Y	Matrice	Matrice	Matrice	Matrice	Matrice	0,1
Zr	0,21	0,16	1,6	2,1	1,3	0,1
Nb	< 1	< 1	< 0.5	< 0.5	< 20	20
Mo	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 10	10
Ru	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.1	0,1
Rh	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.1	0,1
Pd	< 0.5	< 0.5	< 1	< 1	< 0.1	0,1
Ag	<= 0.71*	<= 1.3*	< 1	< 1	0,27	0,1
Cd	< 0.1	< 0.1	< 5	< 5	< 0.5	0,5
In	< 0.5	< 0.5	Electrode	Electrode	< 0.1	0,1
Sn	< 0.05	< 0.05	< 5	< 5	2,2	0,5
Sb	<= 0.28*	<= 0.28*	< 5	< 5	< 0.05	0,05

FIGURE 4 – Analyse GDMS réalisée par la société EAG Eurofins des échantillons suivants : ^{171}Yb:YSO dopé à 10 et 2 ppm, deux échantillons de YSO multi-dopés, et un cristal de YSO non dopé. La limite de détection est également indiquée. Les valeurs sont en ppm par masse. Le symbole $*$ signale une interférence possible avec un autre élément. Toutes les analyses n'ont pas été réalisées en même temps.

tifs à nos deux échantillons sont retranscrits, ainsi que pour deux échantillons multidopés, un cristal de YSO non dopé (tous provenant de boules réalisées au laboratoire), et la limite de détection fournie par l'entreprise responsable de l'analyse. La quantité d'impureté est globale-

ment similaire entre les différents échantillons. À noter que la valeur donnée pour l'ytterbium ne concorde pas totalement avec le dopage, ce qui est probablement dû à des interférences avec le signal d'autres éléments. Le rapport des intégrales d'absorption optique est en effet bien égal au rapport des concentrations en ytterbium.

Elément	^{171}Yb:YSO 2 ppm	^{171}Yb:YSO 10 ppm	(1000)Eu, (100)Pr, (100)Er, (50)Yb:YSO (ppm)	(2500)Ca, (1000)Eu, (100)Pr, (100)Er, (50)Yb:YSO (ppm)	YSO (échantillon non dopé)	Limite détection
Te	< 0.05	< 0.05	< 1	< 1	< 0.5	0,5
I	<= 22*	<= 19*	< 1	< 1	< 0.1	0,1
Cs	< 0.1	< 0.1	< 5	< 5	< 1	1
Ba	< 0.05	< 0.05	< 0.5	< 0.5	< 0.05	0,05
La	< 0.05	0,08	< 1	< 1	< 0.05	0,05
Ce	0,33	0,19	< 0.5	< 0.5	0,05	0,05
Pr	< 0.05	0,06	44	46	0,09	0,05
Nd	< 0.05	0,12	< 0.5	< 0.5	< 0.05	0,05
Sm	< 0.05	0,06	< 0.5	< 0.5	< 0.05	0,05
Eu	< 0.05	0,20	890	940	< 0.05	0,05
Gd	< 0.05	0,46	< 0.5	< 0.5	< 0.05	0,05
Tb	< 0.05	0,52	< 0.5	< 0.5	< 0.05	0,05
Dy	< 0.05	0,36	< 0.5	< 0.5	< 0.05	0,05
Ho	0,19	0,35	< 0.5	< 0.5	< 0.05	0,05
Er	0,08	0,66	100	110	< 0.05	0,05
Tm	< 0.05	0,09	< 0.5	< 0.5	< 0.05	0,05
Yb	0,06	0,72	71	70	< 0.05	0,05
Lu	< 0.05	0,10	< 0.5	< 0.5	0,5	0,05
Hf	< 0.5	< 0.5	< 0.1	< 0.1	< 0.05	0,05
Ta	Electrode	Electrode	≤260	≤350	Electrode	Electrode
W	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 10	10
Re	< 0.05	< 0.05	< 0.5	< 0.5	< 0.1	0,1
Os	< 0.01	< 0.01	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0,1
Ir	< 0.05	< 0.05	1,4	0,23	0,15	0,1
Pt	< 0.1	< 0.1	< 1	< 1	< 0.1	0,1
Au	Interférence	Interférence	< 10	< 10	< 10	10
Hg	< 0.1	< 0.1	< 1	< 1	< 0.5	0,5
Tl	< 0.05	< 0.05	< 0.5	< 0.5	< 0.1	0,1
Pb	< 0.05	< 0.05	< 0.5	0,62	< 0.5	0,5
Bi	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0,5
Th	< 0.01	< 0.01	< 0.05	< 0.05	< 0.5	0,5
U	0,29	0,30	0,24	1,3	0,05	0,01

FIGURE 5 – (Suite) Analyse GDMS réalisée par la société EAG Eurofins des échantillons suivants : ^{171}Yb:YSO dopés à 10 et 2 ppm, deux échantillons de YSO multi-dopés, et un cristal de YSO non dopé. La limite de détection est également indiquée. Les valeurs sont en ppm par masse. Le symbole $*$ signale une interférence possible avec un autre élément. Toutes les analyses n'ont pas été réalisées en même temps.

Séquence utilisée pour le creusement de trous spectraux

La séquence utilisée pour creuser des trous spectraux est détaillée en Figure 6. La ligne supérieure décrit les impulsions envoyées à l'AOM, et la ligne inférieure permet de visualiser le signal envoyé à la diode laser. L'AOM s'ouvre pour la première impulsion de brûlage avec une amplitude *ampBurn* et pendant une durée *lengthBurn*, à fréquence fixe. Le délai avant l'impulsion de lecture est *delayRead*, mais le balayage en fréquence du laser se déclenche avant, au bout de la durée *delayRead* - *delayScanR*, pour un scan d'une durée totale *lengthScanR*, une amplitude en fréquence *ampScanR*, et un offset permettant de choisir la fréquence centrale *offsetScanR*. L'AOM laisse passer le faisceau seulement sur la partie linéaire du scan, pendant une durée *lengthRead*, et avec une amplitude *ampRead*. Cet ensemble peut être répété *NRead* fois. Enfin, une fois que la lecture est effectuée, il est possible d'effectuer un repompage, selon le même enchainement que pour la lecture. Le délai avant l'impulsion de repompage est *delayErase*, et le balayage se déclenche au bout de la durée *delayErase* - *delayScanR*, pour un scan d'une durée totale *lengthScanE*, une amplitude en fréquence *ampScanE*, et un offset de *offsetScanE*. L'AOM laisse passer le faisceau pendant une durée *lengthErase*, et avec une amplitude *ampErase*, et ce, *NErase* fois.

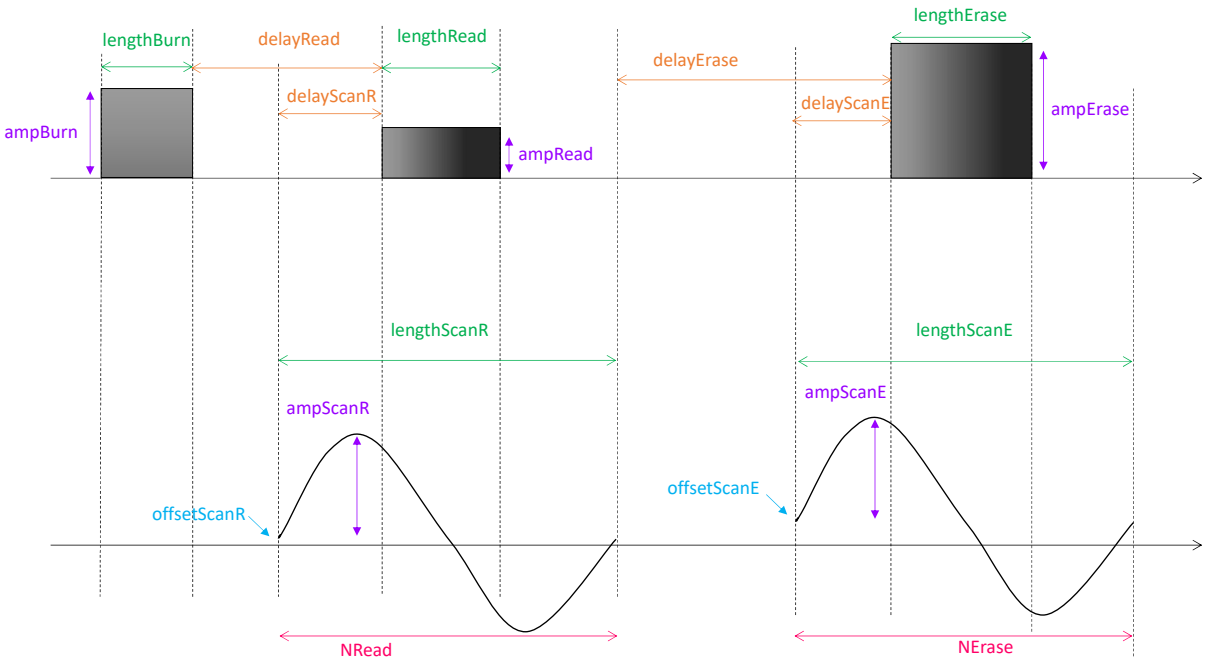


FIGURE 6 – Schéma de la séquence utiliser pour le creusement de trous spectraux. Les variables sont celles utilisées dans le script Matlab, et sont décrites dans le texte.

Bibliographie

[1] F. Arute, K. Arya, R. Babbush, D. Bacon, J.C. Bardin, R. Barends, R. Biswas, S. Boixo, F.G.S.L. Brandao, D.A. Buell, B. Burkett, Y. Chen, Z. Chen, B. Chiaro, R. Collins, W. Courtney, A. Dunsworth, E. Farhi, B. Foxen, A. Fowler, C. Gidney, M. Giustina, R. Graff, K. Guerin, S. Habegger, M.P. Harrigan, M.J. Hartmann, A. Ho, M. Hoffmann, T. Huang, T.S. Humble, S.V. Isakov, E. Jeffrey, Z. Jiang, D. Kafri, K. Kechedzhi, J. Kelly, P.V. Klimov, S. Knysh, A. Korotkov, F. Kostritsa, D. Landhuis, M. Lindmark, E. Lucero, D. Lyakh, S. Mandrà, J.R. McClean, M. McEwen, A. Megrant, X. Mi, K. Michielsen, M. Mohseni, J. Mutus, O. Naaman, M. Neeley, C. Neill, M.Y. Niu, E. Ostby, A. Petukhov, J.C. Platt, C. Quintana, E.G. Rieffel, P. Roushan, N.C. Rubin, D. Sank, K.J. Satzinger, V. Smelyanskiy, K.J. Sung, M.D. Trevithick, A. Vainsencher, B. Villalonga, T. White, Z.J. Yao, P. Yeh, A. Zalcman, H. Neven, and J.M. Martinis. Quantum supremacy using a programmable superconducting processor. *Nature*, 574(7779) :505–510, 2019. 9, 10

[2] D. Deutsch. Quantum theory, the Church–Turing principle and the universal quantum computer. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 400(1818) :97–117, 1985. 9

[3] C.W. Helstrom. Quantum detection and estimation theory. *Journal of Statistical Physics*, 1(2) :231–252, 1969. 9

[4] R.P. Feynman. *Simulating physics with computers*. 2002. 9

[5] N. Gisin and R. Thew. Quantum communication. *Nature Photonics*, 1(3) :165–171, 2007. 9

[6] EU Quantum Flagship. The future is quantum. *https ://qt.eu/*, 2018. 9, 33

[7] Thales. Record mondial : le système laser le plus puissant au monde développé par thalès et eli-np a atteint une puissance record de 10 pétawatts ! *https ://www.thalesgroup.com/fr/group/journaliste/press-release/record-mondial-le-systeme-laser-le-plus-puissant-monde-developpe*, 2019. 9

[8] L.K. Grover. A fast quantum mechanical algorithm for database search. In *Proceedings of the twenty-eighth annual ACM symposium on Theory of computing - STOC '96*, pages 212–219, Philadelphia, Pennsylvania, United States, 1996. ACM Press. 10

[9] C.H. Bennett and G. Brassard. Quantum cryptography : Public key distribution and coin tossing. *International conference on Computers, Systems & Signal processing, Bangalore, India*, 560 :7–11, 1884. 10

[10] P.W. Shor. Algorithms for quantum computation : discrete logarithms and factoring. In *Proceedings 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science*, pages 124–134, Santa Fe, NM, USA, 1994. IEEE Comput. Soc. Press. 10

[11] D. Beckman, A.N. Chari, S. Devabhaktuni, and J. Preskill. Efficient networks for quantum factoring. *Physical Review A*, 54(2) :1034–1063, August 1996. 10

[12] Y. Wu, W. Bao, S. Cao, F. Chen, M. Chen, X. Chen, T. Chung, H. Deng, Y. Du, D. Fan, M. Gong, C. Guo, C. Guo, S. Guo, L. Han, L. Hong, H. Huang, Y. Huo, L. Li, N. Li,

S. Li, Y. Li, F. Liang, C. Lin, J. Lin, H. Qian, D. Qiao, H. Rong, H. Su, L. Sun, L. Wang, S. Wang, D. Wu, Y. Xu, K. Yan, W. Yang, Y. Yang, Y. Ye, J. Yin, C. Ying, J. Yu, C. Zha, C. Zhang, H. Zhang, K. Zhang, Y. Zhang, H. Zhao, Y. Zhao, L. Zhou, Q. Zhu, C. Lu, C. Peng, X. Zhu, and J. Pan. Strong quantum computational advantage using a superconducting quantum processor. *Physical Review Letters*, 127(18) :180501, 2021. arXiv : 2106.14734. 10

[13] E. Pelucchi, G. Fagas, I. Aharonovich, D. Englund, E. Figueroa, Q. Gong, H. Hannes, J. Liu, C. Lu, N. Matsuda, J. Pan, F. Schreck, F. Sciarrino, C. Silberhorn, J. Wang, and K.D. Jöns. The potential and global outlook of integrated photonics for quantum technologies. *Nature Reviews Physics*, 2021. 10

[14] S.E. Crawford, R.A. Shugayev, H.P. Paudel, P. Lu, M. Syamlal, P.R. Ohodnicki, B. Chorpening, R. Gentry, and Y. Duan. Quantum Sensing for Energy Applications : Review and Perspective. *Advanced Quantum Technologies*, 4(8) :2100049, 2021. 10

[15] H. Zhong, H. Wang, Y. Deng, M. Chen, L. Peng, Y. Luo, J. Qin, D. Wu, X. Ding, Y. Hu, P. Hu, X. Yang, W. Zhang, H. Li, Y. Li, X. Jiang, L. Gan, G. Yang, L. You, Z. Wang, L. Li, N. Liu, C. Lu, and J. Pan. Quantum computational advantage using photons. *Science*, 370(6523) :1460–1463, 2020. 10

[16] C. Simon. Towards a global quantum network. *Nature Photonics*, 11(11) :678–680, 2017. 10, 32

[17] A. Kinos, D. Hunger, R. Kolesov, K. Mølmer, H. de Riedmatten, A. Tallaire, L. Morvan, P. Berger, S. Welinski, K. Karrai, S. Kröll, and A. Walther. Roadmap for Rare-earth Quantum Computing. *arXiv :2103.15743 [quant-ph]*, page 47, 2021. 10

[18] N.P. de Leon, K.M. Itoh, D. Kim, K.K. Mehta, T.E. Northup, H. Paik, B.S. Palmer, N. Samarth, S. Sangtawesin, and D.W. Steuerman. Materials challenges and opportunities for quantum computing hardware. *Science*, 372(6539) :eabb2823, 2021. 10

[19] H. Bluhm and L.R. Schreiber. Semiconductor Spin Qubits — A Scalable Platform for Quantum Computing ? In *2019 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, pages 1–5, Sapporo, Japan, 2019. IEEE. 11

[20] IBM. Testing next-gen qubits. *https ://www.ibm.com/blogs/research/2018/09/next-gen-qubits/*, 2018. 11

[21] J. Kim. Trapped ions make impeccable qubits. *Physics*, 7, 2014. 11

[22] D.M. Toyli, C.D. Weis, G.D. Fuchs, T. Schenkel, and D.D. Awschalom. Chip-Scale Nanofabrication of Single Spins and Spin Arrays in Diamond. *Nano Letters*, 10(8) :3168–3172, 2010. 11

[23] M. Businger. The role of spin flip flop on optical and spin coherence times in $^{171}Yb^{3+}$:Y_2SiO_5. *REI workshop, Grenoble, France*, 2019. 11

[24] B. Lekitsch, S. Weidt, A.G. Fowler, K. Mølmer, S.J. Devitt, C. Wunderlich, and W.K. Hensinger. Blueprint for a microwave trapped ion quantum computer. *Science Advances*, 3(2) :e1601540, 2017. 11

[25] V. Kaushal, B. Lekitsch, A. Stahl, J. Hilder, D. Pijn, C. Schmiegelow, A. Bermudez, M. Müller, F. Schmidt-Kaler, and U. Poschinger. Shuttling-based trapped-ion quantum information processing. *AVS Quantum Science*, 2(1) :014101, 2020. 11

[26] M. Dupont-Nivet, C.I. Westbrook, and S. Schwartz. Contrast and phase-shift of a trapped atom interferometer using a thermal ensemble with internal state labelling. *New Journal of Physics*, 18(11) :113012, 2016. 12

[27] M. Dupont-Nivet, R. Demur, C.I. Westbrook, and S. Schwartz. Experimental study of the role of trap symmetry in an atom-chip interferometer above the Bose–Einstein condensation threshold. *New Journal of Physics*, 20(4) :043051, 2018. 12

[28] D.D. Awschalom, R. Hanson, J. Wrachtrup, and B.B. Zhou. Quantum technologies with optically interfaced solid-state spins. *Nature Photonics*, 12(9) :516–527, 2018. 12

[29] L. Childress and R. Hanson. Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks. *MRS Bulletin*, 38(2) :134–138, 2013. 12

[30] N. Bar-Gill, L.M. Pham, A. Jarmola, D. Budker, and R.L. Walsworth. Solid-state electronic spin coherence time approaching one second. *Nature Communications*, 4(1) :1743, 2013. 12

[31] 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, and J. Wrachtrup. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. *Nature Materials*, 8(5) :383–387, 2009. 12

[32] W.F. Koehl, B.B. Buckley, F.J. Heremans, G. Calusine, and D.D. Awschalom. Room temperature coherent control of defect spin qubits in silicon carbide. *Nature*, 479(7371) :84–87, 2011. 12

[33] A. Bourassa, C.P. Anderson, K.C. Miao, M. Onizhuk, H. Ma, A.L. Crook, H. Abe, J. Ul-Hassan, T. Ohshima, N. T. Son, G. Galli, and D.D. Awschalom. Entanglement and control of single nuclear spins in isotopically engineered silicon carbide. *Nature Materials*, 19(12) :1319–1325, 2020. 12

[34] P. Berger, Y. Attal, M. Schwarz, S. Molin, A. Louchet-Chauvet, T. Chaneliere, J.-L. Le Gouet, D. Dolfi, and L. Morvan. RF Spectrum Analyzer for Pulsed Signals : Ultra-Wide Instantaneous Bandwidth, High Sensitivity, and High Time-Resolution. *Journal of Lightwave Technology*, 34(20) :4658–4663, 2016. 12, 14, 39, 108, 120

[35] D. Serrano, C. Deshmukh, S. Liu, A. Tallaire, A. Ferrier, H. de Riedmatten, and P. Goldner. Coherent optical and spin spectroscopy of nanoscale Pr^{3+}:y_2o_3. *Physical Review B*, 100(14) :144304, 2019. 13

[36] A. Perrot, P. Goldner, D. Giaume, M. Lovrić, C. Andriamiadamanana, R.R. Gonçalves, and A. Ferrier. Narrow Optical Homogeneous Linewidths in Rare Earth Doped Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 111(20) :203601, 2013. 13

[37] S. Liu, D. Serrano, A. Fossati, A. Tallaire, A. Ferrier, and P. Goldner. Controlled size reduction of rare earth doped nanoparticles for optical quantum technologies. *RSC Advances*, 8(65) :37098–37104, 2018. 13

[38] A. Fossati, S. Liu, J. Karlsson, A. Ikesue, A. Tallaire, A. Ferrier, D. Serrano, and P. Goldner. A Frequency-Multiplexed Coherent Electro-optic Memory in Rare Earth Doped Nanoparticles. *Nano Letters*, 20(10) :7087–7093, 2020. 13, 34

[39] B. Casabone, C. Deshmukh, S. Liu, D. Serrano, A. Ferrier, T. Hümmer, P. Goldner, D. Hunger, and H. de Riedmatten. Dynamic control of Purcell enhanced emission of erbium ions in nanoparticles. *Nature Communications*, 12(1) :3570, 2021. 13

[40] K.S. Kumar, D. Serrano, A.M. Nonat, B. Heinrich, L. Karmazin, L.J. Charbonnière, P. Goldner, and M. Ruben. Optical spin-state polarization in a binuclear europium complex towards molecule-based coherent light-spin interfaces. *Nature Communications*, 12(1) :2152, 2021. 13

[41] D. Serrano, K.S. Kumar, B. Heinrich, O. Fuhr, D. Hunger, M. Ruben, and P. Goldner. Rare-Earth Molecular Crystals with Ultra-narrow Optical Linewidths for Photonic Quantum Technologies. *arXiv :2105.07081 [cond-mat, physics :physics, physics :quant-ph]*, 2021. arXiv : 2105.07081. 13

[42] T. Zhong and P. Goldner. Emerging rare-earth doped material platforms for quantum nanophotonics. *Nanophotonics*, 8(11) :2003–2015, 2019. 13

[43] M.K. Singh, K. Alam, T. Rajh, T. Zhong, and S. Guha. Characterization of epitaxially grown er doped y_2o_3 for quantum optics applications. In *APS March Meeting Abstracts*, volume 2019 of *APS Meeting Abstracts*, page P11.008, 2019. 13

[44] 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, and 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(21) :13354–13364, 2019. 13

[45] N. Harada, A. Ferrier, D. Serrano, M. Persechino, E. Briand, R. Bachelet, I. Vickridge, J.-J. Ganem, P. Goldner, and A. Tallaire. Chemically vapor deposited Eu^{3+}:Y_2O_3 thin films as a material platform for quantum technologies. *Journal of Applied Physics*, 128(5) :055304, 2020. 13, 97

[46] N. Harada. *Elaboration de couches minces d'oxydes dopées terres rares par CVD pour les technologies optiques quantiques*. PhD thesis, IRCP, 2021. 13, 14

[47] D. Cano, A. Ferrier, K. Soundarapandian, A. Reserbat-Plantey, M. Scarafagio, A. Tallaire, A. Seyeux, P. Marcus, H. de Riedmatten, P. Goldner, F.H.L. Koppens, and K.-J. Tielrooij. Fast electrical modulation of strong near-field interactions between erbium emitters and graphene. *Nature Communications*, 11(1) :4094, 2020. 13

[48] B. Casabone, J. Benedikter, T. Hümmer, F. Oehl, K. de O. Lima, T.W. Hänsch, A. Ferrier, P. Goldner, H. de Riedmatten, and D. Hunger. Cavity-enhanced spectroscopy of a few-ion ensemble in Eu^{3+}:Y_2O_3. *New Journal of Physics*, 20(9) :095006, 2018. 13

[49] E. Miyazono, T. Zhong, I. Craiciu, J.M. Kindem, and A. Faraon. Coupling of erbium dopants to yttrium orthosilicate photonic crystal cavities for on-chip optical quantum memories. *Applied Physics Letters*, 108(1) :011111, 2016. 13, 145

[50] T. Zhong, J.M. Kindem, J. Rochman, E. Miyazono, A. Faraon, A. Ferrier, and P. Goldner. On-chip quantum storage in a rare-earth-doped photonic nanocavity. *Proceeding SPIE, Advances in Photonics of Quantum Computing, Memory, and Communication IX*, 9762, 2016. 13, 145

[51] J.M. Kindem, A. Ruskuc, J.G. Bartholomew, J. Rochman, Y.Q. Huan, and A. Faraon. Control and single-shot readout of an ion embedded in a nanophotonic cavity. *Nature*, 580(7802) :201–204, 2020. 14, 145

[52] B. Desiatov, A. Shams-Ansari, M. Zhang, C. Wang, and M. Lončar. Ultra-low-loss integrated visible photonics using thin-film lithium niobate. *Optica*, 6(3) :380, 2019. 14, 145

[53] G.P. Flinn, K.W. Jang, Joseph Ganem, M.L. Jones, R.S. Meltzer, and R.M. Macfarlane. Sample-dependent optical dephasing in bulk crystalline samples of Y_2O_3:Eu3+. *Physical Review B*, 49(9) :5821–5827, 1994. 14, 30, 31

[54] S. Liu, A. Fossati, D. Serrano, A. Tallaire, A. Ferrier, and P. Goldner. Defect Engineering for Quantum Grade Rare-Earth Nanocrystals. *ACS Nano*, 14(8) :9953–9962, 2020. 14, 112

[55] J.G. Bartholomew, J. Rochman, T. Xie, J.M. Kindem, A. Ruskuc, I. Craiciu, M. Lei, and A. Faraon. On-chip coherent microwave-to-optical transduction mediated by ytterbium in YVO_4. *Nature Communications*, 11(1) :3266, 2020. 14, 20, 146

[56] 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, and N. Gisin. Quantum teleportation from a telecom-wavelength photon to a solid-state quantum memory. *Nature Photonics*, 8(10) :775–778, 2014. 14

[57] M. Chipaux, L. Toraille, C. Larat, L. Morvan, S. Pezzagna, J. Meijer, and T. Debuisschert. Wide bandwidth instantaneous radio frequency spectrum analyzer based on nitrogen vacancy centers in diamond. *Applied Physics Letters*, 107(23) :233502, 2015. 14

[58] T. Böttger, C.W. Thiel, R.L. Cone, and Y. Sun. Controlled compositional disorder in Er^{3+}:Y_2SiO_5 provides a wide-bandwidth spectral hole burning material at 1.5 μm. *Physical Review B*, 77(15) :155125, April 2008. 14, 15, 122

[59] M. Afzelius, M.U. Staudt, H. de Riedmatten, N. Gisin, O. Guillot-Noël, P. Goldner, R. Marino, P. Porcher, E. Cavalli, and M. Bettinelli. Efficient optical pumping of Zeeman spin levels in Nd^{3+}:YVO_4. *Journal of Luminescence*, 130(9) :1566–1571, 2010. 15

[60] E.Z. Cruzeiro, A. Tiranov, I. Usmani, C. Laplane, J. Lavoie, A. Ferrier, P. Goldner, N. Gisin, and M. Afzelius. Spectral hole lifetimes and spin population relaxation dynamics in neodymium-doped yttrium orthosilicate. *Physical Review B*, 95(20) :205119, 2017. 15, 98

[61] Thomas Böttger, Y. Sun, C. W. Thiel, and R. L. Cone. Spectroscopy and dynamics of Er^{3+}:Y_2SiO_5 at 1.5 μm. *Physical Review B*, 74(7), August 2006. 15, 73, 74, 106

[62] T. Böttger, C.W. Thiel, Y. Sun, and R.L. Cone. Optical decoherence and spectral diffusion at 1.5 μm in Er^{3+}:Y_2SiO_5 versus magnetic field, temperature, and Er^{3+} concentration. *Physical Review B*, 73(7) :075101, 2006. 15, 25, 26, 27, 106, 164

[63] T. Böttger, C.W. Thiel, R.L. Cone, and Y. Sun. Effects of magnetic field orientation on optical decoherence in Er^{3+}:Y_2SiO_5. *Physical Review B*, 79(11) :115104, 2009. 15, 24, 30, 31, 132, 144

[64] J. Stuart, M. Hedges, R. Ahlefeldt, and M. Sellars. Initialisation protocol for efficient quantum memories using resolved hyperfine structure. *Physical Review Research*, 3(3) :L032054, 2021. arXiv : 2103.04581. 15, 41

[65] E.Z. Cruzeiro, A. Tiranov, J. Lavoie, A. Ferrier, P. Goldner, N. Gisin, and M. Afzelius. Efficient optical pumping using hyperfine levels in ^{145} Nd^{3+}:Y_2SiO_5 and its application to optical storage. *New Journal of Physics*, 20(5) :053013, 2018. 15, 30, 31, 70, 106

[66] M. Businger, A. Tiranov, K.T. Kaczmarek, S. Welinski, Z. Zhang, A. Ferrier, P. Goldner, and M. Afzelius. Optical Spin-Wave Storage in a Solid-State Hybridized Electron-Nuclear Spin Ensemble. *Physical Review Letters*, 124(5) :053606, 2020. 15, 35, 132

[67] S. Welinski. *Étude optique et magnétique de cristaux dopés par des terres rares paramagnétiques pour les technologies quantiques.* PhD thesis, IRCP, 2018. 16, 44, 67, 89, 101

[68] J-P. Michel. Le silicium pour l'industrie électronique : purification et croissance des monocristaux. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 86(744) :17, 1992. 16, 47, 67

[69] M. Henke, J. Perßon, and S. Kück. Preparation and spectroscopy of Yb^{2+}-doped $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$, and $LiBaF_3$. *Journal of Luminescence*, 87-89 :1049–1051, 2000. 19

[70] S. Blahuta, A. Bessiere, B. Viana, P. Dorenbos, and V. Ouspenski. Evidence and Consequences of Ce^{4+} in LYSO:Ce,Ca and LYSO:Ce,Mg Single Crystals for Medical Imaging Applications. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 60(4) :3134–3141, 2013. 19, 78

[71] A.J. Freeman and R.E. Watson. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 127(6) :2058–2075, 1962. 19

[72] V. Balaram. Rare earth elements : A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4) :1285–1303, 2019. 20

[73] W. Leal Filho. An Analysis of the Environmental Impacts of the Exploitation of Rare Earth Metals. In *Rare Earths Industry*, pages 269–277. Elsevier, 2016. 20

[74] R.M. Macfarlane. High-resolution laser spectroscopy of rare-earth doped insulators : a personal perspective. *Journal of Luminescence*, 100(1-4) :1–20, 2002. 20, 24, 29, 30

[75] P. Urquhart. Review of rare earth doped fibre lasers and amplifiers. *IEE Proceedings J Optoelectronics*, 135(6) :385, 1988. 20

[76] A.B. Seddon, Z. Tang, D. Furniss, S. Sujecki, and T.M. Benson. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers. *Optics Express*, 18(25) :26704, 2010. 20

[77] C. Kränkel, D.-T. Marzahl, F. Moglia, G. Huber, and P.W. Metz. Out of the blue : semiconductor laser pumped visible rare-earth doped lasers : Out of the blue : semiconductor laser pumped visible rare-earth. *Laser & Photonics Reviews*, 10(4) :548–568, 2016. 20

[78] R.J. Mears, L. Reekie, I.M. Jauncey, and D.N. Payne. Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54 μm. *Electronics Letters*, 23(19) :1026, 1987. 20

[79] G.H. Dieke and H.M. Crosswhite. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Applied Optics*, 2(7) :675–686, 1963. 20, 21

[80] J.H. Van Vleck. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. *The Journal of Physical Chemistry*, 41(1) :67–80, 1937. 20

[81] L.J.F Broer, C.J. Gorter, and J. Hoogschagen. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. *Physica*, 11(4) :231–250, 1945. 20

[82] H.A. Kramers. Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux. *Proc. Acad. Amst*, 33(6), 1930. 20

[83] B.R. Judd. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.*, 127(3) :750–761, 1962. 21, 150

[84] G.S. Ofelt. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.*, 37, 1962. 21, 150

[85] A. Abragam and B. Bleany. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Clarendon Press - Oxford University Press, 1969. 21, 86

[86] G. Liu. Electronic Energy Level Structure. In R. Hull, J. Parisi, R.M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, and B. Jacquier, editors, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, volume 83, pages 1–94. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005. Series Title : Springer Series in Materials Science. 21

[87] G. Liu and B. Jacquier. *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*, volume 83. Springer Science & Business Media, 2006. 21, 25

[88] R.M. Macfarlane and R.M. Shelby. Coherent Transient and Holeburning Spectroscopy of Rare Earth Ions in Solids. In *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, volume 21, pages 51–184. Elsevier, 1987. 21, 98

[89] R.M. Macfarlane, R.S. Meltzer, and B.Z. Malkin. Optical measurement of the isotope shifts and hyperfine and superhyperfine interactions of Nd in the solid state. *Physical Review B*, 58(9) :5692–5700, 1998. 24

[90] O. Guillot-Noël, H. Vezin, P. Goldner, F. Beaudoux, J. Vincent, J. Lejay, and I. Lorgeré. Direct observation of rare-earth-host interactions in Er:Y_2SiO_5. *Physical Review B*, 76(18) :180408, 2007. 24, 124

[91] B. Car, L. Veissier, A. Louchet-Chauvet, J.-L. Le Gouët, and T. Chanelière. Selective Optical Addressing of Nuclear Spins through Superhyperfine Interaction in Rare-Earth Doped Solids. *Physical Review Letters*, 120(19) :197401, 2018. 24, 124

[92] M. Rančić, M.P. Hedges, R.L. Ahlefeldt, and M.J. Sellars. Coherence time of over a second in a telecom-compatible quantum memory storage material. *Nature Physics*, 14(1) :50–54, 2018. 24, 31, 133

[93] M. Zhong, M.P. Hedges, R.L. Ahlefeldt, J.G. Bartholomew, S.E. Beavan, S. M. Wittig, J.J. Longdell, and M.J. Sellars. Optically addressable nuclear spins in a solid with a six-hour coherence time. *Nature*, 517(7533) :177–180, 2015. 24, 27, 28, 30, 31, 107, 129, 137

[94] C.W. Thiel, T. Böttger, and R.L. Cone. Rare-earth-doped materials for applications in quantum information storage and signal processing. *Journal of Luminescence*, 131(3) :353–361, 2011. 24, 29, 30, 31, 73, 107, 143, 144

[95] P. Goldner, A. Ferrier, and O. Guillot-Noël. Rare Earth-Doped Crystals for Quantum Information Processing. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 46, pages 1–78. Elsevier, 2015. 24, 30, 105, 160

[96] R.W. Equall, R.L. Cone, and R.M. Macfarlane. Homogeneous broadening and hyperfine structure of optical transitions in Pr^{3+}:Y_2SiO_5. *Physical Review B*, 52(6) :3963–3969, 1995. 25, 30, 31, 73, 107, 144

[97] I. Usmani, M. Afzelius, H. de Riedmatten, and N. Gisin. Mapping multiple photonic qubits into and out of one solid-state atomic ensemble. *Nature Communications*, 1(1) :12, 2010. 25, 30, 31

[98] F. Könz, Y. Sun, C.W. Thiel, R.L. Cone, R.W. Equall, R.L. Hutcheson, and R.M. Macfarlane. Temperature and concentration dependence of optical dephasing, spectral-hole lifetime, and anisotropic absorption in Eu^{3+}:Y_2SiO_5. *Physical Review B*, 68(8) :085109, 2003. 25, 30, 31, 73, 75, 107, 140

[99] E. Baldit, K. Bencheikh, P. Monnier, S. Briaudeau, J.A. Levenson, V. Crozatier, I. Lorgeré, F. Bretenaker, J.L. Le Gouët, O. Guillot-Noël, and P. Goldner. Identification of λ-like systems in Er^{3+}:Y_2SiO_5 and observation of electromagnetically induced transparency. *Physical Review B*, 81(14) :144303, 2010. 25, 30, 31

[100] W.R. Babbitt, A. Lezama, and T.W. Mossberg. Optical dephasing, hyperfine structure, and hyperfine relaxation associated with the 580.8-nm $^7F_0$-$^5D_0$ transition of europium in Eu^{3+}:Y_2O_3. *Physical Review B*, 39(4) :1987–1992, 1989. 25, 30, 31

[101] R.S. Meltzer. Line Broadening Mechanisms and Their Measurement. In R. Hull, J. Parisi, R.M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, and B. Jacquier, editors, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, volume 83, pages 191–265. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005. Series Title : Springer Series in Materials Science. 25

[102] S. Welinski, A. Tiranov, M. Businger, A. Ferrier, M. Afzelius, and P. Goldner. Coherence Time Extension by Large-Scale Optical Spin Polarization in a Rare-Earth Doped Crystal. *Physical Review X*, 10(3) :031060, 2020. 26, 30, 31, 44, 45, 67, 72, 101, 110, 111, 117, 132, 135, 141, 144

[103] W.B. Mims. Phase Memory in Electron Spin Echoes, Lattice Relaxation Effects in $CaWO_4$:Er,Ce,Mn. *Physical Review*, 168(2) :370–389, 1968. 26, 124, 163

[104] Benjamin Car. *Étude de la dynamique des spins autour d'un ion erbium pour le développement de mémoires quantiques*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2019. 27

[105] R.L. Ahlefeldt, M.F. Pascual-Winter, A. Louchet-Chauvet, T. Chanelière, and J.-L. Le Gouët. Optical measurement of heteronuclear cross-relaxation interactions in Tm:YAG. *Physical Review B*, 92(9) :094305, 2015. 27

[106] S. Welinski, A. Ferrier, M. Afzelius, and P. Goldner. High Resolution Optical Spectroscopy and Magnetic Properties of Yb^{3+} in Y_2SiO_5. *Physical Review B*, 94(15) :155116, 2016. 27, 30, 31, 41, 44, 91, 92, 118

[107] O. Guillot-Noël, P. Goldner, Y.L. Du, E. Baldit, P. Monnier, and K. Bencheikh. Hyperfine interaction of Er^{3+} ions in Y_2SiO_5 : An electron paramagnetic resonance spectroscopy study. *Physical Review B*, 74(21), 2006. 27, 91, 92

[108] A. Ortu, A. Tiranov, S. Welinski, F. Fröwis, N. Gisin, A. Ferrier, P. Goldner, and M. Afzelius. Simultaneous coherence enhancement of optical and microwave transitions in solid-state electronic spins. *Nature Materials*, 17(8) :671–675, 2018. 27, 30, 31, 44, 45, 88, 133, 137, 143, 163

[109] B. Car, L. Veissier, A. Louchet-Chauvet, J.-L. Le Gouët, and T. Chanelière. Optical study of the anisotropic erbium spin flip-flop dynamics. *Physical Review B*, 100(16) :165107, 2019. arXiv : 1811.10285. 27, 109

[110] D.E. McCumber and M.D. Sturge. Linewidth and Temperature Shift of the *R* Lines in Ruby. *Journal of Applied Physics*, 34(6) :1682–1684, 1963. 27, 75

[111] E. Fraval, M.J. Sellars, and J.J. Longdell. Method of Extending Hyperfine Coherence Times in Pr^{3+}:Y_2SiO_5. *Physical Review Letters*, 92(7) :077601, 2004. 28, 107, 129

[112] D.L. McAuslan, J.G. Bartholomew, M.J. Sellars, and J.J. Longdell. Reducing decoherence in optical and spin transitions in rare-earth-metal-ion–doped materials. *Physical Review A*, 85(3) :032339, 2012. 28

[113] J.V. Rakonjac, Y.-H. Chen, S.P. Horvath, and J.J. Longdell. Spin echoes in the ground and an optically excited state of $^{167}Er^{3+}$:Y_2SiO_5 at near-zero magnetic fields using Raman heterodyne spectroscopy. *arXiv :1802.03862 [quant-ph]*, 2018. arXiv : 1802.03862. 28, 30, 31

[114] J.V. Rakonjac, Y.-H. Chen, S.P. Horvath, and J.J. Longdell. Long spin coherence times in the ground state and in an optically excited state of $^{167}Er^{3+}$:Y_2SiO_5 at zero magnetic field. *Physical Review B*, 101(18) :184430, 2020. 28

[115] N. Kukharchyk, D. Sholokhov, O. Morozov, S.L. Korableva, A.A. Kalachev, and P.A. Bushev. Electromagnetically induced transparency in a mono-isotopic ^{167}Er:$^{7}LiYF_4$ crystal below 1 Kelvin : microwave photonics approach. *Optics Express*, 28(20) :29166, 2020. 28

[116] R. Boscaino and F.M. Gelardi. Instantaneous diffusion in spin-echo dynamics : A frequency-domain experimental investigation. *Physical Review B*, 46(22) :14550–14558, 1992. 29

[117] S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, and F.M. Gelardi. Instantaneous diffusion effect on spin-echo decay : Experimental investigation by spectral selective excitation. *Physical Review B*, 64(17) :174423, 2001. 29

[118] E. Fraval, M.J. Sellars, and J.J. Longdell. Dynamic Decoherence Control of a Solid-State Nuclear-Quadrupole Qubit. *Physical Review Letters*, 95(3) :030506, 2005. 30, 31, 107

[119] M. Nilsson and 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(4-6) :393–403, 2005. 30, 31, 35

[120] K. Holliday, M. Croci, E. Vauthey, and U.P. Wild. Spectral hole burning and holography in an Y_2SiO_5:Pr^{3+} crystal. *Physical Review B*, 47(22) :14741–14752, 1993. 30, 31, 73

[121] G. Heinze, C. Hubrich, and T. Halfmann. Stopped Light and Image Storage by Electromagnetically Induced Transparency up to the Regime of One Minute. *Physical Review Letters*, 111(3) :033601, 2013. 30, 31, 37

[122] R.M. Macfarlane, F. Könz, Y. Sun, and R.L. Cone. Spectral hole burning and optical dephasing in disordered crystals - Pr^{3+}:$LiNbO_3$ and Pr^{3+} :$Sr_{.6}Ba_{.4}Nb_2O_6$ (sbn). *Journal of Luminescence*, 86(3-4) :311–315, 2000. 30, 31

[123] C.W. Thiel, Y. Sun, T. Böttger, W.R. Babbitt, and R.L. Cone. Optical decoherence and persistent spectral hole burning in Tm^{3+}:$LiNbO_3$. *Journal of Luminescence*, 130(9) :1598–1602, 2010. 30, 31, 144, 146, 163

[124] Y. Sun, C.W. Thiel, R.L. Cone, R.W. Equall, and R.L. Hutcheson. Recent progress in developing new rare earth materials for hole burning and coherent transient applications. *Journal of Luminescence*, 98(1-4) :281–287, 2002. 30

[125] H. de Riedmatten, M. Afzelius, M.U. Staudt, C. Simon, and N. Gisin. A solid-state light–matter interface at the single-photon level. *Nature*, 456(7223) :773–777, 2008. 30, 35, 105

[126] G. Wolfowicz, H. Maier-Flaig, R. Marino, A. Ferrier, H. Vezin, J.J.L. Morton, and P. Goldner. Coherent Storage of Microwave Excitations in Rare-Earth Nuclear Spins. *Physical Review Letters*, 114(17) :170503, 2015. 30, 31

[127] A. Arcangeli, M. Lovrić, B. Tumino, A. Ferrier, and P. Goldner. Spectroscopy and coherence lifetime extension of hyperfine transitions in $^{151}Eu^{3+}$:Y_2SiO_5. *Physical Review B*, 89(18) :184305, 2014. 30, 31, 129, 133

[128] J.J. Longdell, A.L. Alexander, and M.J. Sellars. Characterization of the hyperfine interaction in europium-doped yttrium orthosilicate and europium chloride hexahydrate. *Physical Review B*, 74(19) :195101, 2006. 30, 31, 133

[129] C.W. Thiel, Y. Sun, R.M. Macfarlane, T. Böttger, and R.L. Cone. Rare-earth-doped $LiNbO_3$ and $KTiOPO_4$ (KTP) for waveguide quantum memories. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(12) :124013, 2012. 30, 31, 146, 160

[130] Y. Sun, C.W. Thiel, and R.L. Cone. Optical decoherence and energy level structure of 0.1 % Tm^{3+}:$LiNbO_3$. *Physical Review B*, 85(16) :165106, 2012. 30, 31, 144, 146, 156, 160

[131] Y. Sun, G.M. Wang, R.L. Cone, R.W. Equall, and M.J.M. Leask. Symmetry considerations regarding light propagation and light polarization for coherent interactions with ions in crystals. *Physical Review B*, 62(23) :15443–15451, 2000. 30, 31, 127

[132] Y. Attal. *Processeurs atomiques utilisant la propriété de creusement spectral : modélisation et application à l'analyse spectrale radiofréquence large bande sur porteuse optique.* PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2017. 30, 31, 38, 39, 40, 107, 108

[133] R. Lauro, T. Chanelière, and J.-L. Le Gouët. Adiabatic refocusing of nuclear spins in Tm^{3+}:YAG. *Physical Review B*, 83(3) :035124, 2011. 30, 31

[134] M.F. Pascual-Winter, R.-C. Tongning, T. Chanelière, and J.-L. Le Gouët. Spin coherence lifetime extension in Tm^{3+}:YAG through dynamical decoupling. *Physical Review B*, 86(18) :184301, 2012. 30, 31, 129, 133

[135] T. Böttger, C.W. Thiel, R.L. Cone, Y. Sun, and A. Faraon. Optical spectroscopy and decoherence studies of Yb^{3+}:YAG at 968 nm. *Physical Review B*, 94(4), 2016. 30, 144, 146

[136] J.M. Kindem, J.G. Bartholomew, P.J.T. Woodburn, T. Zhong, I. Craiciu, R.L. Cone, C.W. Thiel, and A. Faraon. Characterization of $^{171}Yb^{3+}$:YVO_4 for photonic quantum technologies. *Physical Review B*, 98(2) :024404, 2018. 30, 31, 74, 144, 146, 150

[137] A. Tiranov, A. Ortu, S. Welinski, A. Ferrier, P. Goldner, N. Gisin, and M. Afzelius. Spectroscopic study of hyperfine properties in $^{171}Yb^{3+}$:Y_2SiO_5. *Physical Review B*, 98(19) :195110, 2018. 30, 31, 44, 102, 109, 110

[138] M. Lovrić, D. Suter, A. Ferrier, and P. Goldner. Faithful Solid State Optical Memory with Dynamically Decoupled Spin Wave Storage. *Physical Review Letters*, 111(2) :020503, 2013. 31, 129

[139] F. Beaudoux, O. Guillot-Noël, J. Lejay, A. Ferrier, and P. Goldner. Concentration dependence of absorption and optical and hyperfine transition dynamics in Pr^{3+}:$La_2(WO_4)_3$. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(12) :124014, 2012. 31

[140] O. Guillot-Noël, P. Goldner, Y. Le Du, P. Loiseau, B. Julsgaard, L. Rippe, and S. Kröll. Hyperfine structure, optical dephasing, and spectral-hole lifetime of single-crystalline Pr^{3+}:$La_2(WO_4)_3$. *Physical Review B*, 75(20) :205110, 2007. 31, 98

[141] O. Gobron. *Lasers ultra-stables asservis sur trous-brûlés spectraux ; développement en vue d'une application aux horloges optiques.* PhD thesis, Observatoire de Paris, Université Pierre et Marie Curie, 2017. 32

[142] D.P. DiVincenzo. The physical implementation of quantum computation. *Progress of Physics*, 48(9-11) :771–783, 2000. 32

[143] H.J. Kimble. The quantum internet. *Nature*, 453(7198) :1023–1030, 2008. 32

[144] R. Ursin, F. Tiefenbacher, T. Schmitt-Manderbach, H. Weier, T. Scheidl, M. Lindenthal, B. Blauensteiner, T. Jennewein, J. Perdigues, P. Trojek, B. Ömer, M. Fürst, M. Meyenburg, J. Rarity, Z. Sodnik, C. Barbieri, H. Weinfurter, and A. Zeilinger. Entanglement-based quantum communication over 144 km. *Nature Physics*, 3(7) :481–486, 2007. 32

[145] B. Korzh, C.C.W. Lim, R. Houlmann, N. Gisin, M.J. Li, D. Nolan, B. Sanguinetti, R. Thew, and H. Zbinden. Provably secure and practical quantum key distribution over 307 km of optical fibre. *Nature Photonics*, 9(3) :163–168, 2015. 32

[146] S. Liao, W. Cai, J. Handsteiner, B. Liu, J. Yin, L. Zhang, D. Rauch, M. Fink, J. Ren, W. Liu, Y. Li, Q. Shen, Y. Cao, F. Li, J. Wang, Y. Huang, L. Deng, T. Xi, L. Ma, T. Hu, L. Li, N. Liu, F. Koidl, P. Wang, Y. Chen, X. Wang, M. Steindorfer, G. Kirchner, C. Lu, R. Shu, R. Ursin, T. Scheidl, C. Peng, J. Wang, A. Zeilinger, and J. Pan. Satellite-Relayed Intercontinental Quantum Network. *Physical Review Letters*, 120(3) :030501, 2018. 32

[147] H.-J. Briegel, W. Dür, J.I. Cirac, and P. Zoller. Quantum Repeaters : The Role of Imperfect Local Operations in Quantum Communication. *Physical Review Letters*, 81(26) :5932–5935, 1998. 33

[148] L.-M. Duan, M.D. Lukin, J.I. Cirac, and P. Zoller. Long-distance quantum communication with atomic ensembles and linear optics. *Nature*, 414(6862) :413–418, 2001. 33

[149] N. Sangouard, C. Simon, H. de Riedmatten, and N. Gisin. Quantum repeaters based on atomic ensembles and linear optics. *Reviews of Modern Physics*, 83(1) :33–80, 2011. 33

[150] W. Tittel, M. Afzelius, T. Chaneliére, R.L. Cone, S. Kröll, S.A. Moiseev, and M. Sellars. Photon-echo quantum memory in solid state systems. *Laser & Photonics Reviews*, 4(2) :244–267, 2009. 33

[151] A.I. Lvovsky, B.C. Sanders, and W. Tittel. Optical quantum memory. *Nature Photonics*, 3(12) :706–714, 2009. 33

[152] C. Simon, M. Afzelius, J. Appel, A. Boyer de la Giroday, S.J. Dewhurst, N. Gisin, C.Y. Hu, F. Jelezko, S. Kröll, J.H. Müller, J. Nunn, E.S. Polzik, J.G. Rarity, H. De Riedmatten, W. Rosenfeld, A.J. Shields, N. Sköld, R.M. Stevenson, R. Thew, I.A. Walmsley, M.C. Weber, H. Weinfurter, J. Wrachtrup, and R.J. Young. Quantum memories : A review based on the European integrated project "Qubit Applications (QAP)". *The European Physical Journal D*, 58(1) :1–22, 2010. 33, 105

[153] A.V. Turukhin, V.S. Sudarshanam, M.S. Shahriar, J.A. Musser, B.S. Ham, and P.R. Hemmer. Observation of Ultraslow and Stored Light Pulses in a Solid. *Physical Review Letters*, 88(2) :023602, 2001. 37

[154] M. Fleischhauer, A. Imamoglu, and J.P. Marangos. Electromagnetically induced transparency : Optics in coherent media. *Reviews of Modern Physics*, 77(2) :633–673, 2005. 37

[155] J.J. Longdell, E. Fraval, M.J. Sellars, and N.B. Manson. Stopped Light with Storage Times Greater than One Second Using Electromagnetically Induced Transparency in a Solid. *Physical Review Letters*, 95(6) :063601, 2005. 37

[156] P. Goldner, O. Guillot-Noël, F. Beaudoux, Y. Le Du, J. Lejay, T. Chanelière, J.-L. Le Gouët, L. Rippe, A. Amari, A. Walther, and S. Kröll. Long coherence lifetime and electromagnetically induced transparency in a highly-spin-concentrated solid. *Physical Review A*, 79(3) :033809, March 2009. 37

[157] M. Azadeh, C. Sjaarda Cornish, W.R. Babbitt, and L. Tsang. Efficient photon echoes in optically thick media. *Physical Review A*, 57(6) :4662–4668, 1998. 34

[158] J. Ruggiero, J.-L. Le Gouët, C. Simon, and T. Chanelière. Why the two-pulse photon echo is not a good quantum memory protocol. *Physical Review A*, 79(5) :053851, 2009. 34

[159] V. Damon, M. Bonarota, A. Louchet-Chauvet, T. Chanelière, and J.-L. Le Gouët. Revival of silenced echo and quantum memory for light. *New Journal of Physics*, 13(9) :093031, 2011. 34

[160] J. Dajczgewand, R. Ahlefeldt, T. Böttger, A. Louchet-Chauvet, J.-L. Le Gouët, and T. Chanelière. Optical memory bandwidth and multiplexing capacity in the erbium telecommunication window. *New Journal of Physics*, 17(2) :023031, 2015. 34

[161] M.M. Minnegaliev, K.I. Gerasimov, R.V. Urmancheev, and S.A. Moiseev. Quantum memory in the revival of silenced echo scheme in an optical resonator. *Quantum Electronics*, 48(10) :894–897, 2018. 34

[162] D.L. McAuslan, P.M. Ledingham, W.R. Naylor, S.E. Beavan, M.P. Hedges, M.J. Sellars, and J.J. Longdell. Photon-echo quantum memories in inhomogeneously broadened two-level atoms. *Physical Review A*, 84(2) :022309, 2011. 34

[163] A. Arcangeli, A. Ferrier, and P. Goldner. Stark echo modulation for quantum memories. *Physical Review A*, 93(6) :062303, 2016. 34

[164] A.L. Alexander, J.J. Longdell, M.J. Sellars, and N.B. Manson. Photon Echoes Produced by Switching Electric Fields. *Physical Review Letters*, 96(4) :043602, 2006. 35

[165] M.P. Hedges, J.J. Longdell, Y. Li, and M.J. Sellars. Efficient quantum memory for light. *Nature*, 465(7301) :1052–1056, 2010. 35

[166] G. Hétet, J.J. Longdell, A.L. Alexander, P.K. Lam, and M.J. Sellars. Electro-Optic Quantum Memory for Light Using Two-Level Atoms. *Physical Review Letters*, 100(2) :023601, 2008. 35

[167] B. Lauritzen, J. Minář, H. de Riedmatten, M. Afzelius, N. Sangouard, C. Simon, and N. Gisin. Telecommunication-Wavelength Solid-State Memory at the Single Photon Level. *Physical Review Letters*, 104(8) :080502, 2010. 35

[168] M. Afzelius, C. Simon, H. de Riedmatten, and N. Gisin. Multimode quantum memory based on atomic frequency combs. *Physical Review A*, 79(5), 2009. 35, 105

[169] M. Afzelius, I. Usmani, A. Amari, B. Lauritzen, A. Walther, C. Simon, N. Sangouard, J. Minář, H. de Riedmatten, N. Gisin, and S. Kröll. Demonstration of Atomic Frequency Comb Memory for Light with Spin-Wave Storage. *Physical Review Letters*, 104(4), 2010. 35, 107

[170] J. Rui, Y. Jiang, S. Yang, B. Zhao, X. Bao, and J. Pan. Operating Spin Echo in the Quantum Regime for an Atomic-Ensemble Quantum Memory. *Physical Review Letters*, 115(13) :133002, 2015. 36

[171] E. Saglamyurek, N. Sinclair, J. Jin, J.A. Slater, D. Oblak, F. Bussières, M. George, R. Ricken, W. Sohler, and W. Tittel. Broadband waveguide quantum memory for entangled photons. *Nature*, 469(7331) :512–515, 2011. 36, 146

[172] E. Saglamyurek, J. Jin, V.B. Verma, M.D. Shaw, F. Marsili, S.W. Nam, D. Oblak, and W. Tittel. Quantum storage of entangled telecom-wavelength photons in an erbium-doped optical fibre. *Nature Photonics*, 9(2) :83–87, 2015. 36

[173] M.F. Askarani, A. Das, J.H. Davidson, G.C. Amaral, N. Sinclair, J.A. Slater, S. Marzban, C.W. Thiel, R.L. Cone, D. Oblak, and W. Tittel. Long-Lived Solid-State Optical Memory for High-Rate Quantum Repeaters. *Physical Review Letters*, 127(22) :220502, 2021. 36, 68, 107, 141

[174] M. Colice, F. Schlottau, K. Wagner, R.K. Mohan, W.R. Babbitt, I. Lorgere, and J.-L. Le Gouet. RF spectrum analysis in spectral hole burning media. page 132, Denver, CO, 2004. 38

[175] K.D. Merkel, S.H. Bekker, A.S. Traxinger, C.R. Stiffler, A.J. Woidtke, M.D. Chase, W.R. Babbitt, Z.W. Barber, and C.H. Harrington. 20 GHz Instantaneous Bandwidth RF Spectrum Analyzer Measurements with High Sensitivity and Spur Free Dynamic Range. *GOMACTech Conference*, page 4, 2014. 38, 108

[176] T. Chang, M. Tian, R.K. Mohan, C. Renner, K.D. Merkel, and W.R. Babbitt. Recovery of spectral features readout with frequency-chirped laser fields. *Optics Letters*, 30(10) :1129, 2005. 39, 104

[177] P. Berger, M. Schwarz, S. Molin, D. Dolfi, L. Morvan, A. Louchet-Chauvet, T. Chaneliere, and J.-L. Le Gouet. 20 GHz instantaneous bandwidth RF spectrum analyzer with high time-resolution. In *2014 International Topical Meeting on Microwave Photonics (MWP) and the 2014 9th Asia-Pacific Microwave Photonics Conference (APMP)*, pages 331–334, Hokkaido, Japan, 2014. IEEE. 39, 108

[178] R.D. Shannon and C. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst. B*, 25 :925–946, 1969. 40

[179] I.N. Kurkin and K.P. Chernov. EPR and Spin-Lattice Relaxation of Rare-Earth Activated Centres in Y_2SiO_5 Single Crystals. *Physica B+C*, 101(2) :233–238, 1980. 41, 105, 106, 116, 117

[180] K. Momma and F. Izumi. *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6) :1272–1276, 2011. 41

[181] C. Li, C. Wyon, and R. Moncorge. Spectroscopic properties and fluorescence dynamics of Er3+ and Yb3+ in Y_2SiO_5. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 28(4) :1209–1221, 1992. 41

[182] C. Traum, P.L. Inácio, C. Félix, P. Segonds, A. Peña, J. Debray, B. Boulanger, Y. Petit, D. Rytz, G. Montemezzani, P. Goldner, and A. Ferrier. Direct measurement of the dielectric frame rotation of monoclinic crystals as a function of the wavelength. *Optical Materials Express*, 4(1) :57, 2014. 42, 70

[183] B.A. Maksimov, Y.A. Kharitonov, V.V. Ilyukhin, and N.V. Belov. Crystal structure of the y-oxysilicate y[sio$_4$]o. *Soviet Physics Doklady*, 13 :1188, 1969. 42

[184] W.Y. Ching, L. Ouyang, and Y.-N. Xu. Electronic and optical properties of Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ with comparisons to α-SiO_2 and Y_2O_3. *Physical Review B*, 67(24) :245108, 2003. 42

[185] Almanac. *Bruker*, 2011. 42

[186] R.W. Equall, Y. Sun, R.L. Cone, and R.M. Macfarlane. Ultraslow optical dephasing in Er^{3+}:Y_2SiO_5. *Physical Review Letters*, 72(14) :2179–2182, 1994. 42, 132

[187] V.Y. Ivanov, E.S. Shlygin, V.A. Pustovarov, V.V. Mazurenko, and B.V. Shul'gin. Intrinsic luminescence of rare-earth oxyorthosilicates. *Physics of the Solid State*, 50(9) :1692–1698, 2008. 43

[188] Anderson L de S Santos, Eduily B V Freire, Giordano F da C Bispo, Zélia S Macedo, and Mário E G Valerio. Computational modelling of intrinsic defects in the orthosilicates Y $_2$ SiO $_5$ and Lu $_2$ SiO $_5$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 31(41) :415902, October 2019. 43, 54

[189] D. Hull and D.J. Bacon. *Chapter 2-Observation of Dislocations*. 2011. 43, 44

[190] C. Laulhé. *Défauts dans les cristaux*. L3 Physique et Applications - Structure de la matière, Université Paris-Saclay, 2018. 43, 44

[191] H.-J. Lim, S. Welinski, A. Ferrier, P. Goldner, and J.J.L. Morton. Coherent spin dynamics of ytterbium ions in yttrium orthosilicate. *Physical Review B*, 97(6) :064409, 2018. 44, 45, 124, 129, 131

[192] P. Capper. *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical & Optoelectronic Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2005. 47

[193] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, and M. Dudley. *Handbook of Crystal Growth*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. 48

[194] G. Aka. *Croissance monocristalline des solides massifs*. ENSCP 2eme année, 2016. 48

[195] A. Verneuil. Production artificielle du rubis par fusion. *C. R. Paris*, 135 :791–794, 1902. 48

[196] S. B. Altner, U. P. Wild, and M. Mitsunaga. Photon-echo demolition spectroscopy in Eu^{3+} :Pr^{3+} :Nd^{3+} :Y_2SiO_5. *Chemical Physics Letters*, 237(5-6) :406–410, 1995. 48

[197] F. R. Graf, A. Renn, G. Zumofen, and U. P. Wild. Photon-echo attenuation by dynamical processes in rare-earth-ion-doped crystals. *Physical Review B*, 58(9) :5462–5478, 1998. 48

[198] B. Tumino. *Growth and coherent spectroscopy of europium doped crystals for quantum memory applications*. PhD thesis, IRCP, 2013. 50, 52, 68, 73

[199] J. Czochralski. Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 92U(1), 1918. 51

[200] G.K. Teal and J.B. Little. Growth of germanium single crystals. *Phys. Rev.*, 78 :647, 1950. 51

[201] G.K. Teal and E. Buehler. Growth of silicon single crystals and single crystal silicon pn junctions. *Phys. Rev.*, 87 :190, 1952. 51

[202] K. Nassau and L. G. Van Uitert. Preparation of Large Calcium-Tungstate Crystals Containing Paramagnetic Ions for Maser Applications. *Journal of Applied Physics*, 31(8) :1508–1508, 1960. 51

[203] A. A. Ballman. Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the CzochraIski Technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(2) :112–113, 1965. 51

[204] W. Bardsley and B. Cockayne. Crystal growth. *Supplement de ICCG Proceeding (3e Edn.), J. Phys. Chem. Soc.*, page 109, 1966. 51

[205] B. Cockayne, M. Chesswas, and D. B. Gasson. Single-crystal growth of sapphire. *Journal of Materials Science*, 2(1) :7–11, 1967. 51

[206] C.D. Brandle, A.J. Valentino, and G.W. Berkstresser. Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln_2SiO_5). *Journal of Crystal Growth*, 79(1-3) :308–315, 1986. 51, 53

[207] R. L. Byer, J. F. Young, and R. S. Feigelson. Growth of High-Quality $LiNbO_3$ Crystals from the Congruent Melt. *Journal of Applied Physics*, 41(6) :2320–2325, 1970. 52

[208] J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, and P. M. Bridenbaugh. Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate. *Journal of Applied Physics*, 42(5) :1846–1851, 1971. 52

[209] C.D. Brandle and R.L. Barns. Crystal stoichiometry of Czochralski grown rare-earth gallium garnets. *Journal of Crystal Growth*, 26(1) :169–170, 1974. 52

[210] V.J. Fratello, C.D. Brandle, and A.J. Valentino. Growth of congruently melting gadolinium scandium gallium garnet. *Journal of Crystal Growth*, 80(1) :26–32, 1987. 52

[211] C. L. Melcher. Cerium-doped Lutetium Oxyorthosilicate : A Fast, Efficient New Scintillator. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 39(4) :4, 1992. 52

[212] P.-H. Haumesser, R. Gaumé, J.-M. Benitez, B. Viana, B. Ferrand, G. Aka, and D. Vivien. Czochralski growth of six Yb-doped double borate and silicate laser materials. *Journal of Crystal Growth*, 233(1-2) :233–242, 2001. 52

[213] R.D. Shannon and C.T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(5) :925–946, 1969. Number : 5 Publisher : International Union of Crystallography. 52

[214] J. J. Chambers and G. N. Parsons. Physical and electrical characterization of ultrathin yttrium silicate insulators on silicon. *Journal of Applied Physics*, 90(2) :918–933, 2001. 53

[215] C.L. Melcher, R.A. Manente, C.A. Peterson, and J.S. Schweitzer. Czochralski growth of rare earth oxyorthosilicate single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 128(1-4) :1001–1005, 1993. 53, 74

[216] B. Cockayne, M. Chesswas, and D.B. Gasson. The growth of strain-free $Y_3Al_5O_{12}$ single crystals. *Journal of Materials Science*, 3(2) :224–225, 1968. 53

[217] C.D. Brandle, D.C. Miller, and J.W. Nielsen. The elimination of defects in Czochralski grown rare-earth gallium garnets. *Journal of Crystal Growth*, 12 :195–200, 1972. 53

[218] B. Cockayne, M. Chesswas, and D.B. Gasson. Facetting and optical perfection in Czochralski grown garnets and ruby. *Journal of Materials Science*, 4(5) :450–456, 1969. 53

[219] C.D. Brandle. Czochralski growth of oxides. *Journal of Crystal Growth*, 264(4) :593–604, 2004. 53

[220] M. Berkowski, K. Iliev, V. Nikolov, P. Peshev, and W. Piekarczyk. On the conditions of formation of a flat crystal/melt interface during Czochralski growth of single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 83(4) :507 – 516, 1987. 53

[221] C. Li, R. Moncorgé, J.-C. Souriau, and C. Wyon. Efficient 2.05 μm room temperature Y_2SiO_5 :Tm^{3+} cw laser. *Optics Communications*, 101(5) :5, 1993. 54

[222] P.A.C. Whiffin and J.C. Brice. The suppression of thermal oscillations in czochralski growth. *Journal of Crystal Growth*, 10(1) :91–96, 1971. 54

[223] S. Miyazawa. Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in Czochralski-grown oxide crystals. *Journal of Crystal Growth*, 49(3) :515 – 521, 1980. 54

[224] C.D. Brandle. Simulation of fluid flow in $Gd_3Ga_5O_{12}$ melts. *Journal of Crystal Growth*, 42 :400–404, 1977. 54

[225] Z. Shoudu, W. Siting, S. Xingda, W. Haobing, Z. Heyu, Z. Shunxing, and X. Jun. Czochralski growth of rare-eatrth orthosilicates-Y_2SiO_5 single crystals. *Journal of Crystal Growth*, page 4, 1999. 54

[226] Bin Liu, Jiemin Wang, Fangzhi Li, Jingyang Wang, and Yanchun Zhou. Mechanisms of Mono-Vacancy and Oxygen Permeability in Y2SiO5 Orthosilicate Studied by First-Principles Calculations. *Journal of the American Ceramic Society*, pages n/a–n/a, January 2012. 54

[227] Bin Liu, Jiemin Wang, Fangzhi Li, Luchao Sun, Jingyang Wang, and Yanchum Zhou. Investigation of Native Point Defects and Nonstoichiometry Mechanisms of Two Yttrium Silicates by First-Principles Calculations. *Journal of the American Ceramic Society*, pages n/a–n/a, July 2013. 54

[228] H. Pang, G. Zhao, L. Su, M. Jie, X. He, and J. Xu. Effect of annealing and gamma irradiation on undoped and Eu^{3+}-doped Y_2SiO_5 single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 286(1) :126–130, 2006. 54

[229] C.D. Brandle. Melt growth of large crystals, dans : E. kaldis (ed.). *Crystal Growth of Electronic Materials*, 1985. 55

[230] Y. Peizhi, D. Peizhen, Y. Zhiwen, and T. Yulian. The growth defects in Czochralski-grown Yb :YAG crystal. *Journal of Crystal Growth*, 218(1) :87–92, 2000. 59

[231] R. Gaumé. *A crystal chemistry approach for high-power ytterbium doped solid-state lasers. Diffusion-bonded crystals and new crystalline hosts.* PhD thesis, IRCP, 2002. 62

[232] S. Mothkuri, M. F. Reid, J.-P. R. Wells, E. Lafitte-Houssat, P. Goldner, and A. Ferrier. Electron-Nuclear Interactions as a Test of Crystal-Field Parameters for Low Symmetry

Systems : Zeeman-Hyperfine Spectroscopy of Ho^{3+} Doped Y_2SiO_5. *Physical Review B*, 103(10) :104109, 2021. 63

[233] E. Lafitte-Houssat, A. Ferrier, M. Afzelius, P. Berger, L. Morvan, S. Welinski, and P. Goldner. Optical homogeneous and inhomogeneous linewidths in $^{171}yb^{3+}$:y_2sio_5. *Optics and Spectroscopy*, 130(1), 2022. 67, 123

[234] R.M. Macfarlane, Y. Sun, R.L. Cone, C.W. Thiel, and R.W. Equall. Optical dephasing by disorder modes in yttrium orthosilicate (Y_2SiO_5) doped with Eu^{3+}. *Journal of Luminescence*, 107(1-4) :310–313, 2004. 68, 133, 139, 140

[235] L. Veissier, M. Falamarzi, T. Lutz, E. Saglamyurek, C.W. Thiel, R.L. Cone, and W. Tittel. Optical decoherence and spectral diffusion in an erbium-doped silica glass fiber featuring long-lived spin sublevels. *Physical Review B*, 94(19) :195138, 2016. 70

[236] A.M. Portis. Spectral Diffusion in Magnetic Resonance. *Physical Review*, 104(3) :584–588, 1956. 70

[237] N. Bloembergen, S. Shapiro, P.S. Pershan, and J.O. Artman. Cross-Relaxation in Spin Systems. *Physical Review*, 114(2) :445–459, 1959. 70

[238] M. Businger, A. Tiranov, K.T. Kaczmarek, S. Welinski, Z. Zhang, A. Ferrier, P. Goldner, and M. Afzelius. Supplemental Materials : "Optical spin-wave storage in a solid-state hybridized electron-nuclear spin ensemble". *Physical Review Letters*, 124(5) :053606, 2020. 71, 97

[239] M.J. Sellars, E Fraval, and J.J. Longdell. Investigation of static electric dipole–dipole coupling induced optical inhomogeneous broadening in Eu^{3+}:Y_2SiO_5. *Journal of Luminescence*, 107(1-4) :150–154, 2004. 73

[240] A. Ferrier, S. Ilas, P. Goldner, and A. Louchet-Chauvet. Scandium doped Tm:YAG ceramics and single crystals : Coherent and high resolution spectroscopy. *Journal of Luminescence*, 194 :116–122, 2018. 73, 107

[241] M. Sabooni, Q. Li, S. Kröll, and L. Rippe. Efficient Quantum Memory Using a Weakly Absorbing Sample. *Physical Review Letters*, 110(13) :133604, 2013. 74

[242] M. Goryachev, W.G. Farr, N. do Carmo Carvalho, D.L. Creedon, J.-M. Le Floch, S. Probst, P. Bushev, and M.E. Tobar. Discovery of iron group impurity ion spin states in single crystal Y_2SiO_5 with strong coupling to whispering gallery photons. *Applied Physics Letters*, 106(23) :232401, 2015. 77

[243] V.V. Laguta, M. Buryi, J. Rosa, D. Savchenko, J. Hybler, M. Nikl, S. Zazubovich, T. Kärner, C.R. Stanek, and K.J. McClellan. Electron and hole traps in yttrium orthosilicate single crystals : The critical role of Si-unbound oxygen. *Physical Review B*, 90(6) :064104, 2014. 77, 113

[244] O. Sidletskiy, A. Vedda, M. Fasoli, S. Neicheva, and A. Gektin. Crystal Composition and Afterglow in Mixed Silicates : The Role of Melting Temperature. *Physical Review Applied*, 4(2) :024009, 2015. 78

[245] Y. Wu, M. Koschan, Q. Li, I. Greeley, and C.L. Melcher. Revealing the role of calcium codoping on optical and scintillation homogeneity in Lu_2SiO_5:Ce single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 498 :362–371, 2018. 78

[246] L. Pidol. *Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma. Monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+}.* PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2004. 78

[247] A.M. Stoneham. Shapes of Inhomogeneously Broadened Resonance Lines in Solids. *Reviews of Modern Physics*, 41(1) :82–108, 1969. 79

[248] D.L. Orth, R.J. Mashl, and J.L. Skinner. Optical lineshapes of impurities in crystals : a lattice model of inhomogeneous broadening by point defects. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 5(16) :2533–2544, 1993. 79

[249] H. Pang, G. Zhao, M. Jie, J. Xu, and X. He. Study on the growth, etch morphology and spectra of Y_2SiO_5 crystal. *Materials Letters*, 59(28) :3539–3542, 2005. 82, 83

[250] K. Hanada, T. Moribayashi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu. Origins of etch pits in β-Ga_2O_3 (010) single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(12) :1202BG, 2016. 83

[251] M. Świrkowicz, M. Skórczakowski, J. Jabczyński, A. Bajor, E. Tymicki, B. Kaczmarek, and T. Łukasiewicz. Investigation of structural, optical and lasing properties of YAG:Yb single crystals. *Opto-Electronics Review*, 13(3) :213–220, 2005. 84

[252] J.R. Bolton and J.E Wertz. *Electron spin resonance : Elementary thery and practical applications*. McGraw-Hill Book Company, 1972. 86

[253] S. Welinski, C.W. Thiel, J. Dajczgewand, A. Ferrier, R.L. Cone, R.M. Macfarlane, T. Chanelière, A. Louchet-Chauvet, and P. Goldner. Effects of disorder on optical and electron spin linewidths in Er^{3+},Sc^{3+}:Y_2SiO_5. *Optical Materials*, 63 :69–75, 2017. 89, 92, 93, 143

[254] R. Marino. *Étude optique et magnétique de cristaux dopés par des terres rares paramagnétiques pour les technologies quantiques*. PhD thesis, IRCP, 2011. 91, 92

[255] S. Volker and R.M. Macfarlane. Photochemical Hole Burning in Free-Base Porphyrin and Chlorin in n-Alkane Matrices. *IBM Journal of Research and Development*, 23(5) :547–555, 1979. 97

[256] P. Jessop, T. Muramoto, and A. Szabo. Optical hole burning in ruby. *Physical Review B*, 21(3) :926–936, 1980. 97

[257] C. Venet, M. Bocoum, J.-B. Laudereau, T. Chaneliere, F. Ramaz, and A. Louchet-Chauvet. Ultrasound-modulated optical tomography in scattering media : flux filtering based on persistent spectral hole burning in the optical diagnosis window. *Optics Letters*, 43(16) :3993, 2018. 99

[258] C. Venet, B. Car, L. Veissier, F. Ramaz, and A. Louchet-Chauvet. Deep and persistent spectral holes in thulium-doped yttrium orthosilicate for imaging applications. *Physical Review B*, 99(11) :115102, 2019. 99

[259] B. Lauritzen, S.R. Hastings-Simon, H. de Riedmatten, M. Afzelius, and N. Gisin. State preparation by optical pumping in erbium-doped solids using stimulated emission and spin mixing. *Physical Review A*, 78(4) :043402, 2008. 106

[260] A. Amari, A. Walther, M. Sabooni, M. Huang, S. Kröll, M. Afzelius, I. Usmani, B. Lauritzen, N. Sangouard, H. de Riedmatten, and N. Gisin. Towards an efficient atomic frequency comb quantum memory. *Journal of Luminescence*, 130(9) :1579–1585, 2010. 107

[261] M. Gündoğan, M. Mazzera, P.M. Ledingham, M. Cristiani, and H. de Riedmatten. Coherent storage of temporally multimode light using a spin-wave atomic frequency comb memory. *New Journal of Physics*, 15(4) :045012, 2013. 107

[262] A.L. Alexander, J.J. Longdell, and M.J. Sellars. Measurement of the ground-state hyperfine coherence time of $^{151}Eu^{3+}$:Y_2SiO_5. *Journal of the Optical Society of America B*, 24(9) :2479, 2007. 107

[263] N. Timoney, B. Lauritzen, I. Usmani, M. Afzelius, and N. Gisin. Atomic frequency comb memory with spin-wave storage in $^{153}Eu^{3+}$:Y_2SiO_5. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(12) :124001, 2012. 107

[264] P. Jobez, N. Timoney, C. Laplane, J. Etesse, A. Ferrier, P. Goldner, N. Gisin, and M. Afzelius. Towards highly multimode optical quantum memory for quantum repeaters. *Physical Review A*, 93(3) :032327, 2016. 107

[265] A. Holzäpfel, J. Etesse, K.T. Kaczmarek, A. Tiranov, N. Gisin, and M. Afzelius. Optical storage for 0.53 s in a solid-state atomic frequency comb memory using dynamical decoupling. *New Journal of Physics*, 22(6) :063009, 2020. 107

[266] Y. Ma, Y.-Z. Ma, Z.-Q. Zhou, C.-F. Li, and G.-C. Guo. One-hour coherent optical storage in an atomic frequency comb memory. *Nature Communications*, 12(1) :2381, 2021. 107

[267] J.B. Gruber, M.D. Seltzer, M.E. Hills, S.B. Stevens, and C.A. Morrison. Energy levels and upconversion fluorescence in trivalent thulium-doped yttrium scandium aluminum garnet. *Journal of Applied Physics*, 73(4) :1929–1935, 1993. 107

[268] W. Xu, X. Xu, F. Wu, G. Zhao, Z. Zhao, G. Zhou, and J. Xu. Infrared to visible upconversion fluorescence in Yb,Tm:YAG single crystal. *Optics Communications*, 272(1) :182–185, 2007. 107

[269] M. Tian, J. Zhao, Z. Cole, R. Reibel, and W.R. Babbitt. Dynamics of broadband accumulated spectral gratings in Tm^{3+}:YAG. *J. Opt. Soc. Am. B*, 18(5) :6, 2001. 107

[270] N. Ohlsson, M. Nilsson, S. Kröll, and R.K. Mohan. Long-time-storage mechanism for Tm:YAG in a magnetic field. *Optics Letters*, 28(6) :450, 2003. 108

[271] F. Schlottau, M. Colice, K.H. Wagner, and W.R. Babbitt. Spectral hole burning for wideband, high-resolution radio-frequency spectrum analysis. *Optics Letters*, 30(22) :3003, 2005. 108

[272] R.M. Macfarlane. Direct process thermal line broadening in Tm:YAG. *Journal of Luminescence*, 85(4) :181–186, 2000. 108, 141

[273] A. Louchet-Chauvet, P. Berger, P. Nouchi, D. Dolfi, A. Ferrier, P. Goldner, and L. Morvan. Telecom wavelength optical processor for wideband spectral analysis of radiofrequency signals. *Laser Physics*, 30(6) :066203, 2020. 108, 122

[274] S. Welinski, A. Tiranov, M. Businger, A. Ferrier, M. Afzelius, and P. Goldner. Supplemental Materials : "coherence Time Extension by Large-Scale Optical Spin Polarization in a Rare-Earth Doped Crystal". *Physical Review X*, 10(3) :031060, 2020. 109, 111

[275] V.V. Laguta and M. Nikl. Electron spin resonance of paramagnetic defects and related charge carrier traps in complex oxide scintillators. *Physica status solidi (b)*, 250(2) :254–260, 2013. 113

[276] T.T. Basiev, Y.V. Orlovskii, K.K. Pukhov, V.B. Sigachev, M.E. Doroshenko, and I.N. Vorob'ev. Multiphonon relaxation rates measurements and theoretical calculations in the frame of non-linear and non-Coulomb model of a rare-earth ion-ligand interaction. *Journal of Luminescence*, page 13, 1996. 120

[277] L. Veissier, C.W. Thiel, T. Lutz, P.E. Barclay, W. Tittel, and R.L. Cone. Quadratic Zeeman effect and spin-lattice relaxation of Tm^{3+}:YAG at high magnetic fields. *Physical Review B*, 94(20) :205133, 2016. 120

[278] E.L. Hahn. Spin Echoes. *Physical Review*, 80(4) :580–594, 1950. 123

[279] W.B. Mims. Electron Echo Methods in Spin Resonance Spectrometry. *Review of Scientific Instruments*, 36(10) :1472–1479, 1965. 123

[280] A. Kiel and W.B. Mims. Paramagnetic Relaxation Measurements on Ce, Nd, and Yb in CaW O 4 by an Electron Spin-Echo Method. *Physical Review*, 161(2) :386–397, 1967. 123

[281] N.A. Kurnit, I.D. Abella, and S.R. Hartmann. Observation of a Photon Echo. *Physical Review Letters*, 13(19) :567–568, 1964. 123

[282] I.D. Abella, N.A. Kurnit, and S.R. Hartmann. Photon Echoes. *Physical Review*, 141(1) :391–406, 1966. 123

[283] L.G. Rowan, E.L. Hahn, and W.B. Mims. Electron-Spin-Echo Envelope Modulation. *Physical Review*, 137(1A) :A61–A71, 1965. 124

[284] W.B. Mims. Envelope Modulation in Spin-Echo Experiments. *Physical Review B*, 5(7) :2409–2419, 1972. 124

[285] R.F. Likerov, V.F. Tarasov, A.A. Sukhanov, A.V. Shestakov, R.M. Eremina, Y.D. Zavartsev, and S.A. Kutovoi. Spin relaxation of the $^{171}Yb^{3+}$ ion in the $Y_2{}^{28}SiO_5$ crystal. *Magnetic resonance in solids*, 22(2), 2020. 124

[286] D. Serrano, J. Karlsson, A. Fossati, A. Ferrier, and P. Goldner. All-optical control of long-lived nuclear spins in rare-earth doped nanoparticles. *Nature Communications*, 9(1) :2127, 2018. 125

[287] A. Louchet. *Manipulation optique d'une cohérence de spin nucléaire dans l'ion thulium en matrice cristalline*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2008. 127

[288] W. Yang, Z.-Y. Wang, and R.-B. Liu. Preserving qubit coherence by dynamical decoupling. *Frontiers of Physics*, 6(1) :2–14, 2011. 129

[289] A.M. Souza, G.A. Álvarez, and D. Suter. Robust dynamical decoupling. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1976) :4748–4769, 2012. 129

[290] L. Viola and S. Lloyd. Dynamical suppression of decoherence in two-state quantum systems. *Physical Review A*, 58(4) :2733–2744, 1998. 129

[291] H.Y. Carr and E.M. Purcell. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Physical Review*, 94(3) :630–638, 1954. 129

[292] S. Meiboom and D. Gill. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8) :688–691, 1958. 129

[293] T. Gullion, D.B. Baker, and M.S. Conradi. New, compensated Carr-Purcell sequences. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 89(3) :479–484, 1990. 129

[294] A.M. Souza, G.A. Álvarez, and D. Suter. Robust Dynamical Decoupling for Quantum Computing and Quantum Memory. *Physical Review Letters*, 106(24) :240501, 2011. 129

[295] M. Le Dantec, M. Rančić, S. Lin, E. Billaud, V. Ranjan, D. Flanigan, S. Bertaina, T. Chanelière, P. Goldner, A. Erb, R.B. Liu, D. Estève, D. Vion, E. Flurin, and P. Bertet. Twenty-three millisecond electron spin coherence of erbium ions in a natural-abundance crystal. *arXiv :2106.14974 [cond-mat, physics :quant-ph]*, 2021. arXiv : 2106.14974. 132

[296] Y.C. Sun. Rare Earth Materials in Optical Storage and Data Processing Applications. In R. Hull, J. Parisi, R.M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, and B. Jacquier, editors, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, volume 83, pages 379–429. Springer, Berlin, Heidelberg, Series in Materials Science, 2005. 133, 163

[297] R.M. Macfarlane, Y. Sun, R.L. Cone, C.W. Thiel, and R.W. Equall. Sample-dependent optical dephasing in bulk crystalline samples of Y_2O_3:Eu^{3+}. *Physical Review B*, 49(9) :5821, 1994. 134

[298] R.M. Macfarlane and R.M. Shelby. Homogeneous line broadening of optical transitions of ions and molecules in glasses. *Journal of Luminescence*, 36(4-5) :179–207, 1987. 134

[299] F. Chiossi, E. Lafitte-Houssat, K. Xia, F. Sardi, Z. Zhang, S. Welinski, P. Berger, L. Morvan, A. Ferrier, D. Serrano, R. Kolesov, J. Wrachtrup, and P. Goldner. Photon echo, spectral hole burning, and optically detected magnetic resonance in $^{171}yb^{3+}$:$linbo_3$ bulk crystal and waveguides. 2022. 143

[300] J.-H. Kim, S. Aghaeimeibodi, J. Carolan, D. Englund, and E. Waks. Hybrid integration methods for on-chip quantum photonics. *Optica*, 7(4) :291, 2020. 143

[301] O. Alibart, V. D'Auria, M. De Micheli, F. Doutre, F. Kaiser, L. Labonté, T. Lunghi, É. Picholle, and S. Tanzilli. Quantum photonics at telecom wavelengths based on lithium niobate waveguides. *Journal of Optics*, 18(10) :104001, 2016. 144

[302] A. Boes, B. Corcoran, L. Chang, J. Bowers, and A. Mitchell. Status and Potential of Lithium Niobate on Insulator (LNOI) for Photonic Integrated Circuits. *Laser & Photonics Reviews*, 12(4) :1700256, 2018. 144

[303] Y. Qi and Y. Li. Integrated lithium niobate photonics. *Nanophotonics*, 9(6) :1287–1320, 2020. 144

[304] C. Wang, M. Zhang, X. Chen, M. Bertrand, A. Shams-Ansari, S. Chandrasekhar, P. Winzer, and M. Lončar. Integrated lithium niobate electro-optic modulators operating at CMOS-compatible voltages. *Nature*, 562(7725) :101–104, 2018. 144

[305] R.S. Weis and T.K. Gaylord. Lithium niobate : Summary of physical properties and crystal structure. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 37(4) :191–203, 1985. 144, 147

[306] S. Wang, L. Yang, R. Cheng, Y. Xu, M. Shen, R.L. Cone, C.W. Thiel, and H.X. Tang. Incorporation of erbium ions into thin-film lithium niobate integrated photonics. *Applied Physics Letters*, 116(15) :151103, 2020. 144

[307] D. Pak, H. An, A. Nandi, X. Jiang, Y. Xuan, and M. Hosseini. Ytterbium-implanted photonic resonators based on thin film lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 128(8) :084302, 2020. 144

[308] K. Xia, F. Sardi, C. Sauerzapf, T. Kornher, H.-W. Becker, Z. Kis, L. Kovacs, R. Kolesov, and J. Wrachtrup. High-Speed Tunable Microcavities Coupled to Rare-Earth Quantum Emitters. *arXiv :2104.00389 [cond-mat, physics :physics, physics :quant-ph]*, 2021. arXiv : 2104.00389. 144, 145, 149, 156

[309] A.M. Dibos, M. Raha, C.M. Phenicie, and J.D. Thompson. Atomic Source of Single Photons in the Telecom Band. *Physical Review Letters*, 120(24) :243601, 2018. 145, 146, 156

[310] M. Zhang, C. Wang, R. Cheng, A. Shams-Ansari, and M. Lončar. Monolithic ultra-high-Q lithium niobate microring resonator. *Optica*, 4(12) :1536, 2017. 145

[311] H. Kogelnik. An Introduction to Integrated Optics. *IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques*, 23(1) :15, 1975. 146

[312] D. Ding, L.M.C. Pereira, J.F. Bauters, M.J.R. Heck, G. Welker, A. Vantomme, J.E. Bowers, M.J.A. de Dood, and D. Bouwmeester. Multidimensional Purcell effect in an ytterbium-doped ring resonator. *Nature Photonics*, 10(6) :385–388, 2016. 146

[313] R.G. Hunsperger. *Integrated Optics*. Springer New York, New York, NY, 2009. 146

[314] J. Jin, J.A. Slater, E. Saglamyurek, N. Sinclair, M. George, R. Ricken, D. Oblak, W. Sohler, and W. Tittel. Two-photon interference of weak coherent laser pulses recalled from separate solid-state quantum memories. *Nature Communications*, 4(1) :2386, 2013. 146

[315] M. F. Askarani, T. Lutz, M. G. Puigibert, N. Sinclair, D. Oblak, and W. Tittel. Persistent atomic frequency comb based on Zeeman sub-levels of an erbium-doped crystal waveguide. *Journal of the Optical Society of America B*, 37(2) :352, 2020. 146

[316] S. Dutta, E.A. Goldschmidt, S. Barik, U. Saha, and E. Waks. Integrated Photonic Platform for Rare-Earth Ions in Thin Film Lithium Niobate. *Nano Letters*, 20(1) :741–747, 2020. 146

[317] M. Raha, S. Chen, C.M. Phenicie, S. Ourari, A.M. Dibos, and J.D. Thompson. Optical quantum nondemolition measurement of a single rare earth ion qubit. *Nature Communications*, 11(1) :1605, 2020. 146, 156

[318] G. Mandula, Z. Kis, L. Kovacs, Z. Szaller, and A. Krampf. Site-selective measurement of relaxation properties at 980 nm in Er^{3+}-doped congruent and stoichiometric lithium niobate crystals. *Applied Physics B*, 122(4) :72, 2016. 146

[319] R.M. Rakhmatullin, I.N. Kurkin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, M.R. Gafurov, E.I. Baibekov, B.Z. Malkin, S. Gambarelli, S. Bertaina, and B. Barbara. Coherent spin manipulations in Yb^{3+}:$CaWO_4$ at X- and W-band EPR frequencies. *Physical Review B*, 79(172408) :4, 2009. 146

[320] Z. Kis, G. Mandula, K. Lengyel, I. Hajdara, L. Kovacs, and M. Imlau. Homogeneous linewidth measurements of Yb^{3+} ions in congruent and stoichiometric lithium niobate crystals. *Optical Materials*, 37 :845–853, 2014. 146, 149, 162

[321] C. E. Rüter, D. Brüske, S. Suntsov, and D. Kip. Investigation of Ytterbium Incorporation in Lithium Niobate for Active Waveguide Devices. *Applied Sciences*, 10(6) :2189, 2020. 146

[322] S. Mignoni. *Investigation par spectroscopie Raman des propriétés microstructurales et photoréfractives de $LiNbO_3$ dopé.* PhD thesis, Université de Metz, 2010. 147

[323] K. Nassau, H.J. Levinstein, and M. Loiacono. Ferroelectric Lithium Niobate. 1. Growth, Domain Structure,Dislocation and Etching. *J. Phys. Chem. Solids*, 27 :983–988, 1966. 147

[324] S.C. Abrahams, J.M. Reddy, and J.L. Bernstein. Ferroelectric Lithium Niobate. 3. Single Crystal X-Ray Diffraction Study at 24°C. *J. Phys. Chem. Solids*, 27 :997–1012, 1966. 147

[325] A. Lorenzo, H. Jaffrezic, B. Roux, G. Boulon, and J. García-Solé. Lattice location of rare-earth ions in $LiNbO_3$. *Applied Physics Letters*, 67(25) :3735–3737, 1995. 147

[326] D.M. Gill, L. McCaughan, and J.C. Wright. Spectroscopic site determinations in erbium-doped lithium niobate. *Physical Review B*, 53(5) :2334–2344, 1996. 147

[327] E. Montoya, L.E. Bausa, B. Schaudel, and P. Goldner. Yb3+ distribution in $LiNbO_3$:MgO studied by cooperative luminescence. *J. Chem. Phys.*, 114(7) :9, 2001. 147

[328] L. Kovács, L. Kocsor, Z. Szaller, I. Hajdara, G. Dravecz, K. Lengyel, and G. Corradi. Lattice Site of Rare-Earth Ions in Stoichiometric Lithium Niobate Probed by OH- Vibrational Spectroscopy. *Crystals*, 7(8) :230, 2017. 147

[329] G. Malovichko, V. Grachev, S. Okulov, E. Kokanyan, F. Henecker, A. Hofstaetter, and O. Schirmer. EPR of Nd^{3+} in congruent and nearly stoichiometric lithium niobate. *Physica Status Solidi B*, 243(2) :409–415, 2006. 147, 158

[330] G. Malovichko, V. Bratus, V. Grachev, and E. Kokanyan. Electron paramagnetic resonance and electron-nuclear double resonance of nonequivalent Yb3+ centers in stoichiometric lithium niobate. *Phys. Status Solidi B*, 1 :11, 2009. 147, 151, 152, 153, 158, 164

[331] E. Montoya, F. Agulló-Rueda, S. Manotas, J. García Solé, and L.E. Bausá. Electron–phonon coupling in Yb^{3+}:$LiNbO_3$ laser crystal. *Journal of Luminescence*, 94-95 :701–705, 2001. 149, 162

[332] U. Schlarb and K. Betzler. Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength, and composition : A generalized fit. *Physical Review B*, 48(21) :15613–15620, 1993. 150

[333] N. Sinclair, D. Oblak, E. Saglamyurek, R.L. Cone, C.W. Thiel, and W. Tittel. Optical coherence and energy-level properties of a Er^{3+}-doped $LiNbO_3$ waveguide at subkelvin temperatures. *Physical Review B*, 103(13) :134105, 2021. 156, 166

[334] Yu.G. Vainer, A.V. Naumov, M.A. Kol'chenko, and R.I. Personov. Quasi-localized low-frequency vibrational modes of disordered solids I. Study by photon echo. *Physica Status Solidi (b)*, 241(15) :3480–3486, 2004. 158

[335] D.L. Huber, M.M. Broer, and B. Golding. Low-Temperature Optical Dephasing of Rare-Earth Ions in Glass. *Physical Review Letters*, 52(25) :2281–2284, 1984. 162

RÉSUMÉ

Les cristaux dopés aux ions de terres rares sont des matériaux prometteurs pour le traitement de l'information quantique, grâce à la possibilité de réaliser des mémoires quantiques et des analyseurs spectraux large bande à basse température. Grâce au transfert haute fidélité de cohérence entre les spins électroniques et nucléaires, le stockage peut être envisagé sur de longues échelles de temps. La possibilité d'agir directement sur le profil d'absorption de ces ions rend possible l'analyse de radiofréquences large bande et très haute résolution, ainsi que de nouvelles architectures de traitement du signal. Yb^{3+} possède des propriétés optiques remarquables dans Y_2SiO_5, notamment en terme de force d'oscillateur et de largeur inhomogène fine à faible concentration. Ce doctorat s'intéresse tout particulièrement à l'isotope $^{171}Yb^{3+}$, qui est le seul ion de terre rare paramagnétique à spin nucléaire I=1/2, permettant d'avoir une structure énergétique relativement simple à exploiter. Grâce à la faible largeur inhomogène (≈1 GHz), les transitions de spin nucléaires sont résolues optiquement, ce qui maximise le pompage optique dans les niveaux de spin, et facilite les étapes de préparation dans les protocoles de traitement de l'information quantique.
Le système $^{171}Yb^{3+}$:Y_2SiO_5 est dotée de très bonnes propriétés en terme de temps de vie de cohérence, néanmoins limitée à basse température par des relaxations croisées entre spins voisins. Au lieu d'utiliser un champ magnétique pour réduire ces basculements réciproques, nous avons choisi de rester à champ magnétique nul, pour conserver le point ZEFOZ de notre système où les processus décohérents sont faibles, et nous avons utilisé une approche centrée sur le matériau pour repousser cette limite imposée par les relaxations croisées. Pour ce faire, la croissance de monocristaux a été effectuée au cours du doctorat par la méthode Czochralski, dont les paramètres peuvent être ajustés pour produire différentes propriétés au sein des échantillons produits. La qualité cristalline et l'environnement de l'ion sont optimisés pour augmenter la cohérence optique et de spin du système, ou encore pour améliorer la résolution et la bande passante pour l'analyse de signaux radiofréquences sur porteuse optique. Dans ces travaux de thèse, différents paramètres sont explorés dans le but d'identifier les conditions offrant les meilleures propriétés pour les applications visées : concentration en dopant, atmosphère de croissance, transition interrogée, orientation du cristal, et température du cryostat. Une étude approfondie du matériau a alors pu être menée selon ces conditions expérimentales. Malgré la plus grande sensibilité aux fluctuations électromagnétiques des ions de terres rares paramagnétiques, le temps de cohérence optique à champ nul le plus long, tout ion Kramers inséré dans YSO confondu, a été mesuré dans un cristal dopé à 2 ppm de $^{171}Yb^{3+}$:Y_2SiO_5 élaboré sous atmosphère oxygénée, dépassant la milliseconde. Un moyen permettant de coupler efficacement $^{171}Yb^{3+}$ à des plateformes photoniques intégrées a finalement été étudié, dans le but de compenser l'absorption intrinsèque faible des électrons 4f des ions de terres rares. Un monocristal dopé de $LiNbO_3$ a été exploré pour la première fois, démontrant des propriétés prometteuses. Les grandeurs établies ici serviront de référence pour des travaux futurs dans ce matériau, dans lequel les procédés de nano-fabrication de guides d'onde ou de résonateurs optiques sont déjà matures d'un point de vue technologique.

MOTS CLÉS

Monocristaux, Ions de terres rares, Mémoires quantiques, Radiofréquences

ABSTRACT

Crystals doped with paramagnetic rare earth ions are promising materials for quantum information processing because they can provide large bandwidth optical memories and spectral analyzers at low temperature. Furthermore, it was recently demonstrated that coherence transfer was possible between optical and spin transitions in these materials, opening the way to long storage time capability. The ability to tailor the absorption profile of these ions also gives way to radio frequency analysis with a broad bandwidth and fast dynamics, and possible new architecture for signal processing. Yb^{3+} has very remarkable optical properties in Y_2SiO_5, especially in terms of oscillator strength and narrow inhomogeneous linewidths at low concentrations. This PhD work focuses on the $^{171}Yb^{3+}$ isotope, which is the only paramagnetic rare earth ion with a nuclear spin I=1/2, leading to a simple energy level structure. Thanks to the narrow inhomogeneous linewidths (≈1 GHz), the nuclear spin transitions are optically resolved, which leads to efficient optical pumping of spin levels and can facilitate state preparation for quantum processing applications.
The system $^{171}Yb^{3+}$:Y_2SiO_5 shows great coherence properties, however limited at low temperature by cross-relaxation between neighboring spins. Instead of using a magnetic field to reduce these spin-flips, we chose to stay at zero magnetic field, to make use of the low-decoherence ZEFOZ point of our system, and used a material-focused approach to solve this cross relaxation limit. To do so, single crystals were grown during the PhD by the Czochralski method, with fully tunable growth conditions. High crystalline quality enhances optical and spin coherences for long storage time quantum memories or high-resolution high-bandwidth analysis of optically carried radio frequency signals. In this work, different parameters were investigated in order to identify the conditions offering the best properties for the desired applications: doping concentration, growth atmosphere, transition, orientation of the crystal, and temperature. A thorough study of the material could then be led as a function of these experimental conditions. Despite the higher sensibility of paramagnetic rare earth ions to magnetic field fluctuations, the longest optical coherence time at zero magnetic field for a paramagnetic ion could be obtained in a 2 ppm doped $^{171}Yb^{3+}$:Y_2SiO_5 crystal grown under oxygen atmosphere, reaching more than a millisecond. A way to efficiently couple $^{171}Yb^{3+}$ to integrated photonic devices was finally studied. A doped $LiNbO_3$ single crystal was thus explored for the first time, showing promising properties. The values established here will serve as a reference for future work in this material, in which fabrication of nanoscale optical structures like waveguides or optical resonators is already a mature technology.

KEYWORDS

Single cristals, Rare earth ions, Quantum memories, Radio frequencies