



---

**Université de Strasbourg (France) / Université de Sétif 1 (Algérie)**

**Institut de chimie / Département de Physique**

**THESE DE DOCTORAT en cotutelle**

Présentée par

**Khalif BENZID**

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'université de Strasbourg et de l'université de Sétif 1**

Domaine / spécialité : **Science, Technologie, Santé /Physique**

---

**Etude de l'effet de l'anisotropie magnétique sur la phase dynamique  
et sur la phase géométrique des bits quantiques de spins électroniques  
d'ions de métaux de transition  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  isolés et des complexes  
d'ions  $Fe^{3+}$  dans l'oxyde de zinc monocristallin.**

---

Soutenue le: 24 février 2016 devant le jury composé de :

|                       |                                                    |    |                       |
|-----------------------|----------------------------------------------------|----|-----------------------|
| M. Toufik HADJERSI    | Directeur de recherche CRTSE (TESE, Alger)         | M. | Président             |
| Philippe TUREK        | Professeur de l'université de Strasbourg           |    | Directeur de thèse    |
| M. Mustapha MAAMACHE  | Professeur de l'université de Sétif 1              |    | Co-directeur de thèse |
| M. Jérôme TRIBOLLET   | Maitre de conférence de l'université de Strasbourg |    | Examineur             |
| Mme. Anne-Laure BARRA | Directeur de recherche CNRS (LNCMI, Grenoble)      |    | Rapporteur            |
| M. Nadjib BAADJI      | Maitre de conférence de l'université de M'sila     |    | Examineur             |

« Il n'y a pas mieux qu'un savant réalise ce qu'il sait, et il n'y a pas mieux qu'un réalisateur sait ce qu'il est en train de réaliser ».

## Résumé

---

Le traitement quantique de l'information est étudié depuis de nombreuses années sur des systèmes physiques très variés, tels que des ions piégés, des spins électroniques ou nucléaires dans des solides ou encore des composants électroniques supraconducteurs. Un des obstacles majeurs à la réalisation pratique d'un ordinateur quantique est la modification incontrôlée des phases quantiques, dynamiques ou géométriques, encodant l'information, résultant des fluctuations aléatoires de l'environnement des qubits. Dans cette thèse, nous avons étudié la cohérence quantique et les processus de décohérence des spins électroniques des ions de transition  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ainsi que des complexes  $Fe^{3+}/Cs^{+}$ , et  $Fe^{3+}/Na^{+}$ , identifiés pour la première fois ici, tous présents dans le ZnO hydrothermal monocristallin en tant qu'impuretés résiduelles. Nous avons trouvé que l'anisotropie magnétique peut altérer la cohérence de la phase dynamique des qubits des spins électroniques. En effet, nous avons mesuré une faible décohérence pour les spins d'ions  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans ZnO, qui ont tous deux une faible anisotropie magnétique uniaxiale, tandis que dans le cas des ions  $Co^{2+}$  isolés, qui ont une très forte anisotropie magnétique uniaxiale, une décohérence extrêmement rapide a été mise en évidence. Nous avons trouvé également que les spins électroniques des complexes de type  $Fe^{3+}/Cs^{+}$ , ayant un tenseur d'anisotropie magnétique bien plus complexe que la simple anisotropie uniaxiale des ions  $Fe^{3+}$  isolés du ZnO, possèdent presque le même temps de décohérence que ces derniers isolés. Par ailleurs, dans une étude théorique par la méthode des perturbations, nous avons pu investiguer l'effet de l'anisotropie magnétique sur la phase géométrique des qubits de spins. Nous avons trouvé que la phase géométrique totale contient un terme supplémentaire dû à l'anisotropie magnétique et que ce dernier existe dans tout système ayant un spin  $S > 1/2$ . Il restera donc à déterminer si ce terme supplémentaire est un atout ou un inconvénient lorsque l'on souhaite encoder l'information quantique sur la phase géométrique de spins électroniques  $S > 1/2$ .

## Abstract

---

The quantum information processing is investigated since decades on a variety of physical systems such as trapped ions, electronic or nuclear spins in solids or superconducting electronic components. One of the major drawbacks to the practical implementation of a quantum computer is the uncontrolled change of the quantum phases, dynamic or geometric, encoding information, which results from the random fluctuations of the environment of the quantum bits, called qubits. In the particular case of spin qubits with  $S > 1/2$ , random fluctuations of the magnetic anisotropy of the spins can be an important source of decoherence. In this thesis, we studied by pulsed Electron Paramagnetic Resonance (p-EPR), the dynamic of electronic spins qubits of isolated transition metal ions of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and also of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  complexes (identified for the first time here, as well as  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  complexes), all found as traces in hydrothermal mono-crystalline zinc oxide (ZnO), and all having electronic spins  $S > 1/2$ . Indeed, we experimentally demonstrated that the magnetic anisotropy can alter the coherence of the dynamic phase of electronic spins qubits. We found a small decoherence for  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ , spins having a small uniaxial magnetic anisotropy in ZnO, and on the contrary, we found a very strong decoherence for  $\text{Co}^{2+}$  spins having a very strong uniaxial magnetic anisotropy. We also found that the electronic spins of the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  complex, having a more complex tensor magnetic anisotropy compared to the simplest uniaxial one of isolated  $\text{Fe}^{3+}$  spins in ZnO, have almost the same coherence time. We have also theoretically investigated the effect of the magnetic anisotropy on the geometric phase of spins  $S > 1/2$ , the so-called Berry's phase. We found that the magnetic anisotropy results in an additional term in the total geometric phase, and that this term exists for all systems having a spin  $S > 1/2$ . It will remain to determine whether this additional term is an advantage or a disadvantage when one desires to encode the quantum information on the geometric phase of electronic spins with  $S > 1/2$ .

## *Remerciement*

En me demandant par quoi j'allais commencer cette partie, il m'est revenu à l'esprit une parole sage qui disait que 'Celui qui ne remercie pas les gens, ne remercie pas les bienfaits apparents et cachés qui lui sont accordés'.

Je tiens donc à remercier ceux qui m'ont donné l'opportunité d'accomplir cette mission et ceux qui ont préparé les circonstances et les conditions adéquates pour qu'elle soit exécutée d'une manière parfaite : mes directeurs de thèse Pr. Mustapha Maâmache et Pr. Philippe Turek.

Je remercie également le Docteur Jérôme Tribollet pour son encadrement tout au long de ma thèse qui m'a permis d'apprendre les techniques expérimentales de RPE impulsione, pour m'avoir fait partager sa méthodologie scientifique, et pour m'avoir initié à la thématique des bits quantiques de spins électroniques. Mes remerciements vont donc à Jérôme Tribollet pour chaque instant qu'on a passé ensemble devant le spectromètre et pour chaque instant qu'on a pu passer ensemble à discuter des résultats.

Je suis aussi reconnaissant aux membres du jury : Pr. Toufik Hadjersi, Dr. Anne-Laure Barra, et Dr. Nadjib Baâdji pour avoir accepté de juger et d'évaluer ce travail.

Je remercie également Maxime Bernard et Bertrand Vilen pour m'avoir apporté leur assistance technique. Je remercie également Nathalie Parizel et Sylvie Choua, ainsi que Riad Bourzami, Khalissa Merahi, Youcef Messai, Geneviève Stoll. Je remercie Yahia Saâdi et Nabila Attike de l'équipe PQSD (UFAS1) pour leur collaboration. Je remercie également M<sup>me</sup> Fatima Setifi de l'UFAS1 et M. Dominique Muller et ses collègues du laboratoire ICube (CNRS, UDS) pour leur collaboration, qui nous a permis d'étudier des échantillons originaux synthétisés par faisceau d'ions.

J'adresse un remerciement spécial à Athmane Boulaoued pour son soutien et son enthousiasme. Je remercie également Fares Abiza, Rolet-Fevrat Amine, Walid Aguebet

chems, Zohir Maâzouzi, Hicham Cherif, Billal Allouche, Saleh Zaâbat, Jamed Eddine Bouras, Abd Elaziz Warrak, Salim Djellab, et Djaghloul Fatima Zohra.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner l'équipe qui m'a toujours soutenu et à qui je dédie cette thèse, un grand merci donc à mes parents, mes frères, Idriss, Samir, Bachir, et plus particulièrement à mon grand frère Saddek, mes sœurs, ma femme, et mon fils Ahmed.

# SOMMAIRE

---

## Résumé

## Liste des figures

## Introduction générale ..... 1

## CHAPITRE I : Initiation à la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique.

### I.I. Introduction..... 9

### I.II. Paramagnétisme et résonance magnétique ..... 10

#### I.II.1. Paramagnétisme et équilibre thermodynamique..... 10

#### I.II.2. Approche simplifiée de la Résonance Paramagnétique Electronique ..... 12

### I.III. Résonance paramagnétique électronique impulsionnelle ..... 16

#### I.III.1. Echo de spin..... 16

#### I.III.2. Temps de relaxation transverse ..... 18

#### I.III.3. Temps de relaxation longitudinale..... 19

#### I.III.4. Expérience de nutation ..... 20

#### I.III.5. Echo de Spin Electronique Modulé par une Enveloppe ..... 21

### I.IV. Dispositif expérimental de résonance paramagnétique électronique..... 24

#### I.IV.1. Pont micro-onde..... 25

#### I.IV.2. Cavity résonante..... 27

#### I.IV.3. La détection modulée du signal de RPE continue ..... 29

#### I.IV.4. Guide d'onde ..... 31

#### I.IV.5. Electro-aimant..... 31

## CHAPITRE II: Etude de l'effet de l'anisotropie magnétique sur la cohérence des qubits de spins électroniques d'ions de transition $Mn^{2+}$ et $Co^{2+}$ dans le ZnO monocristallin.

### II.I. Introduction..... 33

### II.II. Généralités sur l'information quantique ..... 35

#### II.II.1. Information classique..... 35

|             |                                                                                 |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.II.2.    | Information quantique .....                                                     | 35 |
| II.II.3.    | Puissance de calcul .....                                                       | 36 |
| II.III.     | Portes logiques.....                                                            | 37 |
| II.III.1.   | Porte logique classique .....                                                   | 37 |
| II.III.2.   | Porte logique quantique .....                                                   | 37 |
| II.IV.      | Généralités sur la décohérence des qubits .....                                 | 39 |
| II.IV.1.    | La relaxation longitudinale.....                                                | 39 |
| II.IV.1.1.  | Processus direct .....                                                          | 40 |
| II.IV.1.2.  | Processus de Raman .....                                                        | 40 |
| II.IV.1.3.  | Processus d'Orbach .....                                                        | 41 |
| II.IV.2.    | La relaxation transverse.....                                                   | 42 |
| II.V.       | Qubits de métaux de transition dans ZnO.....                                    | 45 |
| II.VI.      | Spécification de l'expérience.....                                              | 46 |
| II.VII.     | Résultats expérimentaux.....                                                    | 49 |
| II.VII.1.   | Hamiltonien de spin des ions $Mn^{2+}$ et $Co^{2+}$ dans le ZnO.....            | 49 |
| II.VII.2.   | Processus de Décohérence .....                                                  | 54 |
| II.VII.2.1. | Relaxation des spins des ions $Mn^{2+}$ et $Co^{2+}$ dans ZnO.....              | 55 |
| II.VII.2.2. | Décohérence par processus spin-réseau des spins de $Mn^{2+}$ et $Co^{2+}$ ..... | 57 |
| II.VII.2.3. | Oscillation de Rabi des spins d'ions $Mn^{2+}$ et $Co^{2+}$ .....               | 60 |
| II.VII.2.4. | Estimation du couplage dipolaire moyen entre spins d'ions $Mn^{2+}$ .....       | 64 |
| II.VIII.    | Perspectives .....                                                              | 66 |
| II.IX.      | Conclusion .....                                                                | 68 |

**CHAPITRE III:** Etude de l'effet de l'anisotropie magnétique sur la cohérence des qubits de spins électroniques des complexes d'ions  $Fe^{3+}$  et des ions  $Fe^{3+}$  isolés dans ZnO monocristallin.

|            |                                                                    |    |
|------------|--------------------------------------------------------------------|----|
| III.I.     | Introduction.....                                                  | 70 |
| III.II.    | Spécification de l'expérience.....                                 | 72 |
| III.III.   | Résultats et discussions .....                                     | 73 |
| III.III.1. | Hamiltonien des spins des complexes de $Fe^{3+}$ dans le ZnO ..... | 73 |
| III.III.2. | Identification des complexes de Fer par spectroscopie ESEEM .....  | 81 |



|            |                                                                                          |     |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.III.3. | Processus de Décohérence du complexe de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^{+}$ dans le ZnO ..... | 90  |
| III.III.4. | Identification des ions de $\text{Fe}^{3+}$ isolés dans le ZnO .....                     | 92  |
| III.III.5. | Processus de décohérence des spins des ions $\text{Fe}^{3+}$ isolés dans le ZnO.....     | 96  |
| III.III.6. | Oscillation de Rabi des spins d'ions $\text{Fe}^{3+}$ dans le ZnO.....                   | 98  |
| III.III.7. | Estimation du couplage dipolaire moyen entre spins d'ions $\text{Fe}^{3+}$ .....         | 100 |
| III.IV.    | Conclusion .....                                                                         | 103 |

**CHAPITRE IV:** Etude théorique de l'effet de l'anisotropie magnétique du type ZFS sur la phase géométrique pour un système ayant un spin  $S > 1/2$  et application aux ions de transition  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans ZnO monocristallin.

|                           |                                                               |     |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------|-----|
| IV.I.                     | Introduction.....                                             | 106 |
| IV.II.                    | La phase géométrique de Berry .....                           | 107 |
| IV.III.                   | La phase de Berry à l'épreuve de l'expérience.....            | 110 |
| IV.III.1.                 | La phase de Berry d'un faisceau de neutrons en rotation ..... | 111 |
| IV.III.2.                 | La phase de Berry des spins nucléaires en RMN .....           | 113 |
| IV.IV.                    | Calcul de la phase géométrique pour un spin $S > 1/2$ .....   | 115 |
| IV.V.                     | Discussion.....                                               | 120 |
| IV.V.1.                   | La phase géométrique à une vitesse de rotation fixée .....    | 124 |
| IV.V.2.                   | La phase géométrique à une orientation fixée .....            | 125 |
| IV.VI.                    | La phase géométrique à l'épreuve de la RPE .....              | 127 |
| IV.VII.                   | Conclusion .....                                              | 131 |
| Conclusion Générale ..... |                                                               | 132 |
| Annexes .....             |                                                               | 135 |
| Bibliographie.....        |                                                               | 140 |

## Liste des figures

---

**Figure 1:** Présentation schématique de l'oxyde de Zinc würtzite ayant deux constants cristallins ; a dans le plan latéral et c dans le plan orthogonal, u étant le rapport entre la longueur de la liaison Zn-O et c (0.375 dans le cas idéal), les angles  $\theta$ ,  $\beta$  (109.47° dans le cas idéal), sont les angles de liaison O-Zn-O (Ü. Özgür et al. [11])...... **4**

**Figure I.2:** Principe de la résonance magnétique par 'induction libre amortie' (FID en anglais) et analogie avec l'oscillation amortie d'un pendule simple. a) Précession libre et amortie du vecteur de l'aimantation hors équilibre thermodynamique sous l'effet d'une excitation impulsionnelle micro-onde, décrite dans la sphère de Bloch. b) Evolution libre d'un pendule simple écarté de sa position d'équilibre après une impulsion. c) Evolution temporelle de l'aimantation transverse,  $T_0$  est la période d'une précession libre. e) Evolution temporelle de l'angle d'oscillation du pendule  $T_0$  est la période de l'oscillation du pendule. e) et f) Transformée de Fourier des signaux temporels mesurables décrits en c) et d), le taux d'amortissement ( $1/\tau$ ) correspond à la largeur à mi-hauteur de la TF. .... **13**

**Figure I.3:** Simulation via le logiciel EasySpin de **a)** l'éclatement des deux niveaux énergétiques d'un spin  $S = 1/2$  placé dans un champ magnétique statique  $B_0^z$ , pour une excitation micro-onde de fréquence fixée  $\nu_{mo}=10$  GHz., ainsi que la position de la résonance paramagnétique, associée à la transition RPE entre  $m_s = -1/2$  et  $m_s = +1/2$  d'un électron libre de facteur  $g_e=2.0023$ , et **b)** Simulation du spectre RPE, Dans le cas simple d'un spin  $S=1/2$  placé dans un champ magnétique statique  $B_0^z$ . La condition de résonance est :  $h \nu_{mo} = g_e \mu_B B_0^z$  où  $h$  est la constante de Planck. .... **15**

**Figure I.4 :** Séquence de l'écho de Hahn et position du vecteur aimantation sur la sphère de Bloch durant la séquence  $\tau$  est la durée entre le premier et le second pulse de la séquence. .... **16**

**Figure I.5 :** Séquence de Hahn de mesure du temps de relaxation transversale  $T_2$  et description de l'évolution associée au vecteur aimantation en fonction de la durée  $2\tau$  entre les deux impulsions micro-ondes, tel que  $\tau$  (flèche noire) est la durée entre les deux pulses et les flèches colorées correspondent aux variations de  $\tau$ . .... **19**

**Figure I.6:** Séquence de mesure du temps de relaxation longitudinale  $T_1$  et description schématique de l'évolution du vecteur aimantation en fonction du temps d'attente  $t_{wait}$  entre le premier pulse  $\pi$  et la séquence de Hahn, tel que  $t_{wait}$  (flèche noire) est la durée entre les premier pulse et la séquence de Hahn et les flèches colorées correspondent aux variations dt de  $t_{wait}$ . .... **20**

**Figure I.7:** Séquence de mesure de l'oscillation de Rabi : description de l'évolution du vecteur aimantation selon z en fonction de la durée du premier pulse micro-onde qui provoque la nutation. .... **21**

**Figure I.8 :** Séquence de mesure de l'effet ESEEM, à deux pulses, et description de l'évolution du vecteur aimantation en fonction de la durée  $\tau$  entre les deux pulses, et schéma de l'amplitude de l'écho en fonction de  $2\tau$ , présentant une légère modulation... **22**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I.9:</b> Courbe ESEEM expérimentale de la raie RPE située à 233.1 mT du $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ à 29 K en bande X ( $\nu_{\text{mo}}=9763$ MHz), séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 15 dB, Temps de répétition (SRT) de 10 ms, et 100 moyens/scan, pour $\theta \sim 2^\circ$ entre l'axe $c$ de la symétrie würtzite et le champ $B_0^z$ , et zoom de l'ESEEM (en vert). ..... | 23 |
| <b>Figure I.10 :</b> Schéma simplifié d'un Spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 25 |
| <b>Figure I.11:</b> Schéma des différentes bandes de fréquence micro-onde et dimensions des cavités résonantes convenables pour chaque bande. ....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 26 |
| <b>Figure I.12:</b> Schéma descriptif simplifié d'un pont M-O pour la RPE continue. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 27 |
| <b>Figure I.13 :</b> La variation de la puissance réfléchie en fonction de la fréquence micro-onde dans la cavité résonante. $\nu_0$ est la fréquence de résonance de la cavité. ....                                                                                                                                                                                                                                         | 28 |
| <b>Figure I.14:</b> Les lignes de champ de $B_1^x(t)$ et de $E_1^x(t)$ dans une cavité résonante rectangulaire [19]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 29 |
| <b>Figure I.15:</b> Schéma décrivant l'effet de la modulation du champ statique sur l'allure de la résonance RPE: la Lorentzienne attendue devient une dérivée de Lorentzienne en champ $B_0^z$ . ....                                                                                                                                                                                                                        | 31 |
| <b>Figure II.16:</b> Représentation schématique du processus direct de la relaxation longitudinale (premier ordre) faisant intervenir les deux sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental. ....                                                                                                                                                                                                                                | 40 |
| Figure II.17 : Représentation schématique du processus de décohérence par effet Raman (second ordre) faisant intervenir le premier niveau excité virtuel. ....                                                                                                                                                                                                                                                                | 41 |
| <b>Figure II.18:</b> Représentation schématique du processus de décohérence d'Orbach (second ordre) faisant intervenir le premier niveau excité réel. ....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 42 |
| <b>Figure II.19 :</b> Représentation schématique de la diffusion spectrale (Flip-Flop) due à la dynamique de spins pour un effet direct sur les spins les plus proches voisins et pour un effet indirect à travers les plus proches voisins. ....                                                                                                                                                                             | 44 |
| <b>Figure II.20 :</b> Cellule élémentaire de la structure würtzite du ZnO monocristallin... ..                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 47 |
| <b>Figure II.21:</b> a) Mesure du temps de thermalisation nécessaire pour que la température mesurée soit la même entre le bas du cryostat et la position de l'échantillon dans la cavité RPE. On démarre à 10 K et on réchauffe. b) Description schématique de l'expérience. ....                                                                                                                                            | 49 |
| <b>Figure II.22 :</b> Spectre de RPE continue du : a) $\text{Mn}^{2+}$ à $T=297$ K, $\nu_{\text{mo}}=9705$ MHz, et b) $\text{Co}^{2+}$ à $T=4$ K, $\nu_{\text{mo}} = 9755$ MHz, pour $B_0$ parallèle à l'axe $c$ de ZnO (würtzite) et pour une amplitude de modulation de 1 G et une puissance M-O de 2 mW. ....                                                                                                              | 51 |
| Figure II.23: Diagramme d'énergie des deux ions de transition $\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Co}^{2+}$ dans le ZnO monocristallin (les traits rouges schématisent que les transitions RPE observables en bande X). ....                                                                                                                                                                                                           | 52 |
| <b>Figure II.24 :</b> Etude de la variation du champ de résonance en fonction de l'angle $\theta$ entre $B_0$ et l'axe $c$ du cristal de ZnO pour : a) les ions $\text{Mn}^{2+}$ à $T=297$ K, $\nu_{\text{mo}} = 9784 \pm 4$                                                                                                                                                                                                  |    |

MHz, une amplitude de modulation de 1 G, et une puissance M-O de 2 mW (triangles noirs), avec la simulation (lignes bleues) obtenue à l'aide d'EasySpin. b) les ions  $\text{Co}^{2+}$ , telle qu'obtenue avec la simulation EasySpin (ligne bleue) pour un  $S_{\text{eff}}=1/2$ . ..... 54

**Figure II.25:** Mesure des temps de relaxation des spins d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  à  $T=6\text{ K}$ ,  $\nu_{\text{mo}}=9736\text{ MHz}$ , Temps de répétition (SRT) de 80 ms, Atténuation M-O (HPA) de 12 dB a) décroissance de l'écho ( $T_m$ ), séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, et b) l'inversion-récupération ( $T_1$ ), séquence : 32 ns-t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho. Mesure des temps de relaxations des spins d'ions  $\text{Co}^{2+}$  à  $T=1.7\text{ K}$ ,  $\nu_{\text{mo}}=9790\text{ MHz}$ , temps de répétition (SRT) de 5 ms, Atténuation M-O (HPA) de 12 dB c) décroissance de l'écho ( $T_m$ ), séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho d) l'inversion -récupération ( $T_1$ ), séquence : 32 ns-t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho avec les simulations (les lignes bleues). ..... 56

**Figure II.26:** Etude de la variation des taux de relaxation en fonction de la température  $T \in [10, 40\text{ K}]$  de spins d'ions de  $\text{Mn}^{2+}$ , de la transition hyperfine situé à 328 mT,  $\nu_{\text{mo}}=9757\text{ MHz}$ ,  $\theta=0^\circ$ , et d'atténuation M-O de 12 dB points expérimentaux (carrés noirs) et simulation (ligne bleue) ; a) longitudinale, séquence : 32 ns-t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, temps de répétition (SRT) de 80 ms et b) transversale, séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, temps de répétition (SRT) de 80 ms. .... 58

**Figure II.27:** Etude de la variation de l'aimantation transverse en fonction de la durée du premier pulse de nutation, a) d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  à  $T=10\text{ K}$ , séquence :  $P_{\text{nut}}$ -t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Temps de répétition (SRT) de 80 ms, Atténuation M-O de 12 dB, 10 moyens/scan (SPP),  $\nu_{\text{mo}}=9767\text{ MHz}$ , excitant la raie hyperfine situé à 328 mT, et b) d'ions  $\text{Co}^{2+}$  à  $T=1.7\text{ K}$ , séquence :  $P_{\text{nut}}$ -t-32 ns- $\tau$ -64 ns- $\tau$ -écho, Temps de répétition (SRT) de 10 ms, Atténuation M-O de 20 dB, 8 moyens/scan (SPP),  $\nu_{\text{mo}}=9751\text{ MHz}$ , excitant la raie hyperfine situé à 303 mT. .... 63

**Figure II.28 :** Etude de la variation du a) taux d'amortissement des oscillations de Rabi en fonction de la pulsation de Rabi à  $T=10\text{ K}$  (i.e. de la valeur du  $B_1$  micro-onde appliqué dans la cavité) , séquence :  $P_{\text{nut}}$ -t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Temps de répétition (SRT) de 60 ms, 10 moyens/scan (SPP),  $\nu_{\text{mo}}=9680\text{ MHz}$ , excitant la raie hyperfine situé à 325 mT, et b) le temps d'amortissement  $1/T_R$  en fonction de la température  $T$ , séquence :  $P_{\text{nut}}$ -t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Temps de répétition (SRT) de 80 ms, Atténuation M-O de 12 dB, 10 moyens/scan (SPP),  $\nu_{\text{mo}}=9767\text{ MHz}$ , excitant la raie hyperfine situé à 328 mT. .... 64

**Figure II.29 :** a) Décroissance de l'écho modulée par le couplage dipolaire électron-électron des ions de  $\text{Mn}^{2+}$ , à  $T=4\text{ K}$ , séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Temps de répétition (SRT) de 80 ms, 8 moyens/scan,  $\nu_{\text{mo}}=9748\text{ MHz}$ , excitant la raie hyperfine situé à 327 mT, b) la même courbe après la soustraction de l'exponentielle décroissante, c) la transformée de Fourier de b). ..... 66

**Figure III.30 :** Diagramme des niveaux d'énergie de spin de complexes de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (à gauche en bleu) et de complexes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  (à droite en vert) dans le ZnO, simulés par EasySpin en utilisant les paramètres du tableau 1 pour  $\theta=0^\circ$  et pour une fréquence M-O

de 9712 MHz, avec indication des positions des transitions RPE permises et interdites de chaque complexe..... 75

**Figure III.31 :** a) Spectre RPE expérimental enregistré à 9712 MHz à température ambiante (en noir) pour un angle  $\theta=0^\circ$ , puissance M-O de 2 mW et amplitude de modulation de 3 G, du ZnO recuit à 300°C pour 15 minutes sous une atmosphère d'oxygène. b) Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  (en vert). c) Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (en bleu). d) Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  (en rouge), via EasySpin utilisant les paramètres du tableau 1 pour  $\theta\sim 0^\circ$ . e) Spectre RPE expérimental de a) avec les spectres RPE simulés b), c), et d) des complexes de fer. .... 76

**Figure III.32:** Variation angulaire des champs de résonance des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9712$  MHz) à température ambiante, puissance micro-onde 2 mW et amplitude de modulation de 3 G, 3 scans pour chaque spectre à un angle donné ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  (points rouges),  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (points bleus), et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  (points verts) avec la simulation par EasySpin (lignes noires). ..... 77

**Figure III.33:** a) Spectre RPE expérimental enregistré en bande Q (33.98 GHz) à température ambiante (en noir), puissance M-O de 1.9 mW et amplitude de modulation de 3 G, b) Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  (en vert), c) Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (en bleu). d) Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  (en rouge), via EasySpin utilisant les paramètres du tableau 1 pour un angle  $\theta\sim 0.6^\circ$ . e) Spectre RPE expérimental de a) avec les spectres RPE simulés b), c), et d) des complexes de fer. .... 79

**Figure III.34:** Variation angulaire des champs de résonance des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  en bande Q (33.98 GHz) à température ambiante (en noir), puissance M-O de 1.9 mW et amplitude de modulation de 3 G;  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  (points rouges),  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (points bleus), et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  (points verts) et la simulation via EasySpin (lignes noires)..... 80

**Figure III.35:** a) Spectre RPE expérimental enregistré à 93.9 GHz à  $T=20$  K pour  $\theta=0^\circ$  par Y.S. Kutin et al. [15]. b) Spectre RPE de notre ZnO simulé par EasySpin en bande W (93.9 GHz) avec les paramètres du tableau 1. .... 81

**Figure III.36:** Spectre RPE 'Field Sweep' du ZnO enregistré à basse température; a) à 29 K pour  $\theta\sim 2^\circ$ , séquence : 32 ns- $\tau$ -64 ns- $\tau$ -écho,  $\nu_{\text{mo}}= 9763$  MHz, Atténuation M-O de 20 dB, Temps de répétition (SRT) de 15 ms, et 150 moyens/scan, b) Un zoom de la zone à explorer du spectre a), et c) à 4 K pour un angle  $\theta\sim 4^\circ$ , séquence : 64 ns- $\tau$ -128 ns- $\tau$ -écho  $\nu_{\text{mo}}= 9758$  MHz, Atténuation M-O de 26 dB, Temps de répétition (SRT) de 50 ms, et 3 moyens/scan. .... 83

**Figure III.37:** a) Spectre RPE 'Field Sweep' montrant plusieurs transitions RPE de l'un des complexes de Fer,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ , à 4 K en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz) pour un angle  $\theta\sim 4^\circ$ , séquence : 64 ns- $\tau$ -128 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 26 dB, Temps de répétition (SRT) de 50 ms, et 3 moyens/scan. b) les amplitudes de la transformée de Fourier de l'ESEEM des raies RPE excitées et situées à : 210.6 mT (rouge), 213.1 mT (noir), 219.2 mT (vert), 221.3 mT (bleu), 227.1 mT (bleu claire), et 229.5 mT (violet). ..... 84

**Figure III.38:** a) Courbe ESEEM expérimentale de la raie RPE située à 213.1 mT du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  à 4 K en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz) pour  $\theta \sim 4^\circ$ , séquence : 64 ns- $\tau$ -128 ns- $\tau$ -écho ( $2\tau = 1 \mu\text{s}$ ), Atténuation M-O de 26 dB, Temps de répétition (SRT) de 50 ms, et 10 moyens/scan. b) les composantes de la transformée de Fourier de la courbe ESEEM expérimentale présentée en a) ; la partie imaginaire (en rouge), la partie réelle (en bleu), et l'amplitude (en noir). c) Simulation de la courbe ESEEM du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  avec  $T_{\text{decay}} = 15$  us (pour élargir les pics sur la TF). d) les composantes de la transformée de Fourier de la courbe ESEEM simulée présentée en c) ; la partie imaginaire (en rouge), la partie réelle (en bleu), et l'amplitude (en noir). ..... **85**

**Figure III.39:** a) Courbe ESEEM expérimentale de la raie RPE située à 233.1 mT du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  à 29 K en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9763$  MHz) pour  $\theta \sim 2^\circ$ , séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho ( $2\tau = 1 \mu\text{s}$ ), Atténuation M-O de 15 dB, Temps de répétition (SRT) de 10 ms, et 100 moyens/scan. b) les composantes de la transformée de Fourier de la courbe ESEEM expérimentale présentée en a) ; la partie imaginaire (en rouge), la partie réelle (en bleu), et l'amplitude (en noir). c) Simulation de la courbe ESEEM du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  avec  $T_{\text{decay}} = 15$  us. d) les composantes de la transformée de Fourier de la courbe ESEEM simulée présentée en c) ; la partie imaginaire (en rouge), la partie réelle (en bleu), et l'amplitude (en noir). ..... **87**

**Figure III.40:** Etude de la variation des taux de relaxation du spin des complexe de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ , excitant la raie RPE situé à 213.1 mT en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz), a) longitudinal, séquence : 128 ns -64 ns- $\tau$ -128 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 26 dB, Temps de répétition (SRT) de 100 ms, 6 moyens/scan et b) transversal, en fonction de la température, séquence : 64 ns- $\tau$ -128 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 26 dB, Temps de répétition (SRT) de 50 ms, 10 moyens/scan : points expérimentaux (carrés noirs) et simulation (ligne bleue). ..... **91**

**Figure III.41:** Spectres RPE-CW en mode continu à température ambiante, pour un angle  $\theta=0^\circ$ , puissance M-O de 2 mW et amplitude de modulation de 3 G, en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9715$  MHz), du ZnO recuit sous une atmosphère d'oxygène; a) à 300°C pour 15 minutes (flèche bleu (24 u.a) correspond à l'intensité de la raie centrale du  $\text{Fe}^{3+}$ ), b) à 500°C pour une heure, et c) à 900°C pour une heure (flèche bleu (36 u.a) correspondant à l'intensité de la raie centrale du  $\text{Fe}^{3+}$ ). ..... **93**

**Figure III.42:** Variation des champs de résonance en fonction de l'angle  $\theta$  entre le champ statique  $B_0$  et l'axe c du cristal ZnO à température ambiante, Puissance M-O de 2 mW et amplitude de modulation de 3 G, en bande X ( $\nu_{\text{mo}}=9715$  MHz) des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés (triangles noires), avec la simulation (lignes bleues) obtenue à l'aide d'EasySpin. **94**

**Figure III.43:** Spectres RPE en mode impulsionnel à 4 K, pour un angle  $\theta = 0^\circ$ , séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 14 dB, et Temps de répétition de 100 ms, 1 moyen/scan en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9757$  MHz), du ZnO recuit sous une atmosphère d'oxygène pendant une heure; a) à 500°C, et b) à 900°C. .... **95**



**Figure III.44:** Etude de la variation des taux de relaxation en fonction de la température du spin des ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés, excitant la raie RPE situé à 464.6 mT en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9762$  MHz) avec une atténuation M-O de 14 dB,, a) longitudinale, séquence : 32 ns-t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Temps de répétition (SRT) de 100 ms, 1 moyen/scan et b) transversale, séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Temps de répétition (SRT) de 40 ms, 10 moyens/scan ; points expérimentaux (carrés noirs) et simulation (ligne bleue). ..... 97

**Figure III.45 :** Etude de la variation de l'aimantation transverse en fonction de la durée du premier pulse de nutation ( $t_{\text{nu}}$ ) à  $T = 4$  K des ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés, excitant la raie RPE située à 464.6 mT en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9760 \pm 3$  MHz), séquence  $P_{\text{nut}}$ -t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 16 dB, et 30 moyens/scan; dans le ZnO recuit pendant une heure sous une atmosphère d'oxygène ; a) à 500°C et b) à 900°C. .... 100

**Figure III.46 :** a) Décroissance de l'écho de spins de l'ion de  $\text{Fe}^{3+}$  isolé dans le ZnO modulée par le couplage dipolaire électron-électron à  $T = 4$  K, excitant la transition situé à 464.6 mT en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758 \pm 5$  MHz ), séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 14 dB, Temps de répétition (SRT) de 40 ms, et 10 moyens/scan, du ZnO subissant un recuit à 500°C pendant une heure sous l' $\text{O}_2$ , b) la même courbe après la soustraction de l'exponentielle décroissante, et c) l'amplitude de la transformée de Fourier de b). d) Décroissance de l'écho de spins de l'ion de  $\text{Fe}^{3+}$  isolé dans le ZnO modulée par le couplage dipolaire électron-électron à  $T = 4$  K, excitant transition situé à 464.6 mT en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758 \pm 5$  MHz), séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 14 dB, Temps de répétition (SRT) de 100 ms, et 10 moyens/scan, du ZnO subissant un recuit à 900°C pendant une heure sous l' $\text{O}_2$ , e) la même courbe après la soustraction de l'exponentielle décroissante, f) la transformée de Fourier de e)..... 102

**Figure IV.47:** Mesure de la phase de Berry des neutrons. La figure montre une bobine génératrice d'un champ hélicoïdal, le faisceau des neutrons est le long l'axe z, la longueur  $L = 40$  cm ; le diamètre est égale à 8 cm ; une bobine axiale (qui n'est pas montrée) produit un champ  $B_z$ . La courbe montre la phase de Berry ( $\gamma_{(-1/2-)} - \gamma_{(1/2)}$ ) et l'angle solide en fonction de  $B_z / B_1$  [72]. ..... 113

**Figure IV.48:** (En haut à droite) Schéma descriptif du dispositif expérimental, z est l'axe de rotation ( $\theta = 54.7^\circ$ ) qui correspond à l'axe de symétrie du couplage nucléaire quadripolaire au sein du cristal de  $\text{NaClO}_3$  et l'axe  $z'$  est l'axe suivant lequel le champ magnétique extérieur est appliqué. (A gauche) : Spectres RMN enregistré à différentes fréquences de rotation. (En bas à droite) La largeur entre deux raies RMN ( $-3/2 \rightarrow -1/2$  et  $1/2 \rightarrow 3/2$ ) en fonction de la fréquence de rotation du rotor [74]. ..... 114

**Figure IV.49:** Evolution simulée du déplacement en énergie dû à la phase géométrique en fonction de l'angle  $\theta$  en rotation fixe de fréquence  $\nu_R = 35$  kHz, pour les ions de transition dans le ZnO ; a)  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $g = 2.006$  et  $|D| = 1766$  MHz, et b)  $\text{Mn}^{2+}$  avec  $g = 2.0026$  et  $|D| = 742.6$  MHz. .... 124

**Figure IV.50:** Evolution simulée de l'énergie due à la phase géométrique en fonction de la fréquence de rotation  $\mathbf{v}_R$  des deux ions de transition  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  dans ZnO à l'angle magique  $\theta = 54.7^\circ$  ; a)  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $g = 2.006$  et  $|D| = 1766$  MHz, et b)  $\text{Mn}^{2+}$  avec  $g = 2.0026$  et  $|D| = 742.6$  MHz..... **126**

**Figure IV.51:** Evolution simulée de l'énergie due à la phase géométrique en fonction de la fréquence de rotation  $\mathbf{v}_R$  des deux ions de transition  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  dans ZnO à l'angle magique  $\theta = 125.2^\circ$  ; a)  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $g = 2.006$  et  $|D| = 1766$  MHz, et b)  $\text{Mn}^{2+}$  avec  $g = 2.0026$  et  $|D| = 742.6$  MHz..... **127**

**Figure IV.52:** (A gauche) évolution simulée des composantes de l'aimantation de l'état initial (à l'équilibre thermodynamique) d'un spin  $S=1/2$  après une séquence  $\pi/2$ - $\Phi(t)$ - $\pi$ -écho. (A droite) évolution de l'angle solide en fonction de la phase des micro-ondes [4], [5]..... **130**



## Introduction générale

---

Il est difficile de simuler numériquement avec des ordinateurs classiques le comportement de systèmes quantiques de  $N$  particules en interactions. Ces problèmes de simulation numérique rencontrés en physique et en chimie, ainsi que certains problèmes de cryptographie, ont conduit au développement durant ces dernières années, de la thématique pluridisciplinaire du traitement quantique de l'information [1] Cette nouvelle approche du traitement de l'information vise à mettre à profit les propriétés quantiques d'un système physique assemblé et contrôlé par l'homme, afin de simuler plus efficacement d'autres systèmes quantiques plus complexes.

Le challenge de l'ordinateur quantique réside plus dans la construction du « quantum hardware », que dans l'écriture des programmes associés, i.e. dans le « quantum software ». Le vrai challenge pour les physiciens, chimistes et ingénieurs est donc d'arriver à construire, au moyen de toute la technologie disponible, un système physique constitué de bits quantiques élémentaires, appelés « qubit » (quantum bits), dont l'utilisateur peut manipuler les interactions quantiques afin de réaliser des opérations de logique quantique, tout en préservant leurs propriétés de cohérence quantique [2]. Le paradoxe de l'ordinateur quantique réside dans le fait que, d'un côté on souhaite intervenir physiquement de manière cohérente sur le fragile système quantique, et de l'autre, on souhaite l'isoler au maximum de son environnement qui lui fait perdre plus ou moins rapidement sa cohérence quantique.

L'information quantique à traiter est encodée sur une superposition d'états quantiques à  $N$  qubits intriqués. Chacun des coefficients complexes de cette superposition est caractérisé par une amplitude et une phase quantique. Ces coefficients complexes, et donc les phases de la superposition quantique d'états, varient dans le temps en réponse aux actions cohérentes de l'utilisateur sur le quantum hardware ou plus simplement à cause de son évolution libre. Tout déphasage aléatoire dû à l'environnement et affectant les phases des coefficients complexes de la superposition d'états quantiques, rend impossible tout traitement quantique de l'information. La préservation de la cohérence quantique des qubits, c'est-à-dire le contrôle des phases des coefficients complexes de la superposition

d'états quantiques est donc une des contraintes majeures dans la construction de l'ordinateur quantique.

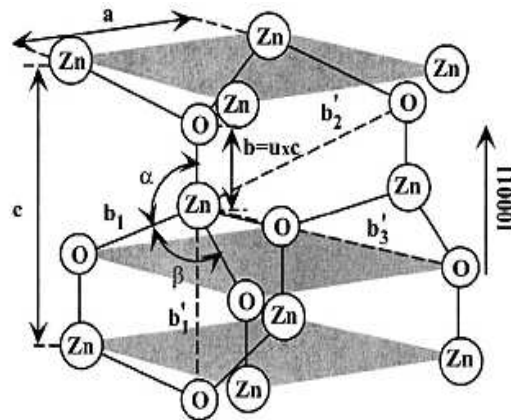
L'analyse de divers problèmes simples de physique quantique montre que deux types de phases quantiques peuvent être définis pour un qubit. Il y a d'une part la phase dynamique qui est accumulée par le qubit lors de son évolution dynamique sous l'action d'un hamiltonien donné [2]. C'est le cas par exemple de la phase qui décrit la précession libre d'un spin  $S=1/2$  dans le plan orthogonal à un champ magnétique statique. Durant cette précession libre, les états propres de l'hamiltonien restent les mêmes, seules les phases dynamiques de la superposition quantique d'états de spin évoluent au cours du temps. Il y a d'autre part la phase géométrique [3], accumulée par le qubit lors de l'évolution lente et cyclique des paramètres de son hamiltonien, et qui intervient, en plus des phases dynamiques, dans la description de l'évolution des  $N$  qubits. Cela peut permettre, après élimination des phases dynamiques, de réaliser un encodage "géométrique" de l'information, supposé être moins exigeant vis à vis du contrôle de l'Hamiltonien par l'expérimentateur [4], [5]. C'est le cas par exemple de la phase géométrique accumulée par un spin  $S > 1/2$  contenu dans un cristal ZnO würtzite anisotrope lui conférant une anisotropie magnétique uniaxiale selon un axe  $c$ , lorsque le cristal est en rotation autour d'un axe quelconque, différent de l'axe  $c$  d'anisotropie. Après un cycle de rotation physique du cristal, l'hamiltonien redevient le même. Mais au cours d'un même cycle, les états propres quantiques ont changés du fait des variations lentes de l'hamiltonien lui-même, ce qui produit, comme l'a démontré Berry [3], l'accumulation d'une phase géométrique. Suivant le cas expérimental considéré, l'une, l'autre ou les deux phases quantiques peuvent donc intervenir dans l'évolution du système quantique étudié.

Le traitement quantique de l'information est étudié depuis de nombreuses années sur des systèmes physiques très variés, tels que des ions piégés [6], des spins électroniques ou nucléaires dans des solides [7]–[9] ou encore des composants électroniques supraconducteurs [10]. Dès les premiers développements de la science du traitement quantique de l'information, les spins électroniques, et en particulier ceux contenus dans les solides, ont été rapidement identifiés comme de bons candidats pour des qubits, que

l'information quantique soit codée sur des phases quantiques dynamiques, ou sur des phases quantiques géométriques. Ceux-ci peuvent en effet être manipulés rapidement, efficacement et de manière cohérente par des impulsions micro-ondes. De plus, le spin électronique est un degré de liberté modérément couplé à son environnement, moins qu'une charge électrique, mais plus qu'un spin nucléaire. Ceci permet d'envisager plusieurs approches technologiques pour parvenir à contrôler les couplages entre les qubits de spins électroniques comme par exemple les couplages d'échange, tout en les maintenant relativement bien isolés de la partie bruitée de leur environnement. Ces propriétés favorables des spins électroniques pour le traitement quantique de l'information justifient qu'on s'intéresse en détail à leur « décohérence quantique », c'est-à-dire à leur perte de cohérence quantique, parfois aussi appelée déphasage quantique. En d'autres termes, un des obstacles majeurs à la réalisation pratique d'un ordinateur quantique est la modification incontrôlée des phases quantiques encodant l'information, résultant des fluctuations aléatoires de l'environnement immédiat des qubits, et le temps caractéristique de perte de la phase quantique est appelé temps de décohérence (noté  $T_2$ ).

Dans cette thèse, nous avons, d'une part, étudié expérimentalement par résonance paramagnétique électronique (RPE) continue et impulsionnelle, la contribution de l'anisotropie magnétique à la décohérence des spins électroniques d'ions de transitions présents dans des monocristaux d'oxyde de zinc. D'autre part, nous avons étudié sur le plan théorique l'effet de l'anisotropie magnétique sur la phase géométrique de qubits de spins électroniques.

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur cristallisé sous différentes structures comme la structure Blende 'sphalérite' [11], [12] ou dans la structure cubique 'NaCl rocksalt' à très haute pression [11], et la structure wurtzite. La structure la plus favorable et plus stable est la structure wurtzite. Dans les trois structures de cristallisation de l'oxyde de Zinc, chaque anion est entouré par quatre cations dans les sommets d'un tétraèdre. La structure wurtzite du ZnO ( $P6_3mc$ ) est caractérisée par deux atomes dans la maille primitive hexagonale de chaque sous-réseau; dont deux atomes de Zinc occupent  $(0, 0, 0)$  et  $(1/2, 2/3, 1/3)$  et deux atomes d'oxygène occupant les positions  $(0, 0, u)$  et  $(1/2, 2/3, u+1/2)$  où  $u=0.375$  [11], [13]. Le rapport  $c/a$  est égal à 1.633 (voir figure 1) [11].



**Figure 1:** Présentation schématique de l'oxyde de Zinc wurtzite ayant deux constants cristallins ; **a** dans le plan latéral et **c** dans le plan orthogonal, **u** étant le rapport entre la longueur de la liaison Zn-O et **c** (0.375 dans le cas idéal), les angles **θ**, **β** (109.47° dans le cas idéal), sont les angles de liaison O-Zn-O (Ü. Özgür et al. [11]).

Les métaux de transition occupent préférentiellement des positions cationiques et dans la plupart des cas des positions particulières dont l'occupation est énergétiquement favorable. Ils peuvent être distribués aléatoirement dans la structure wurtzite, c'est-à-dire, ils prennent des positions avec des distances non-équivalentes [7] accompagnant d'une compensation de la charge locale par des impuretés existantes déjà dans le ZnO ou par des lacunes structurales au sein du réseau cristallin[13]–[15].

Le choix de l'oxyde de zinc (ZnO) pour nos études expérimentales est justifié par des études précédentes [8] montrant que même avec la très faible quantité de spins nucléaires présents dans ce monocristal ( $^{67}\text{Zn}$  ;  $I=5/2$ , 4.1% abondance naturelle), qui est habituellement une source importante de décohérence pour les spins électroniques, permet de mesurer des temps de cohérence très longs. D'autre part, l'oxyde de zinc est un cristal de structure wurtzite anisotrope. Il en résulte généralement l'existence d'un champ cristallin anisotrope qui peut être mis en évidence en spectroscopie RPE à travers la mesure de l'anisotropie magnétique de spins électroniques  $S>1/2$  contenus dans ce cristal.

Ces propriétés du ZnO, nous ont donc permis d'étudier expérimentalement l'influence de cette anisotropie magnétique sur la décohérence de spin de différents types d'ions métalliques de transition ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  isolés, et complexes de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^{+}$ ) présents dans ZnO. Dans cette thèse, nous avons étudié deux différents échantillons. Le premier

échantillon dans le quel nous avons étudié les ions de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  isolés a été préparé par la méthode de Bridgman sans lui subir des traitements thermiques (chapitre II). Le deuxième échantillon dans le quel nous avons étudié les complexes de Fer/Alcalin et les ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés a été préparé par la méthode de l'implantation ionique qui a subi des traitements thermiques successives (chapitre III).

Le premier chapitre présente la spectroscopie de résonance paramagnétique (RPE) électronique (RPE) impulsionnelle, notre outil expérimental pour étudier les qubits de spins électroniques de métaux de transition dans le ZnO.

Le deuxième chapitre traite l'étude expérimentale par RPE impulsionnelle en bande X (10 GHz) (*K. Benzid et al. EPL. 104, 47005 (2013)* ) [7]. les résultats obtenus montrent que deux qubits de spins électroniques dans le ZnO, l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S=5/2$ ) et l'ion  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ), ont, une faible et une forte anisotropie uniaxiale selon l'axe  $c$  du cristal ZnO würtzite, ont respectivement un long et un faible temps de cohérence quantique à basse température. Cette relation observée entre forte anisotropie magnétique et faible temps de cohérence quantique est aisément expliquée par l'influence des vibrations thermiques aléatoires au sein du cristal sur le spin électronique. Cette dernière est attendue d'autant plus forte pour un spin  $S>1/2$  que son anisotropie magnétique est large, ce que nous avons confirmé par la mesure de temps de retour à l'équilibre thermodynamique ( $T_1$ ) beaucoup plus rapides pour les spins des ions de  $\text{Co}^{2+}$  que pour les ions de  $\text{Mn}^{2+}$ . Nous montrés aussi via les expériences de nutation des spins électroniques de ces deux ions de transition des temps d'amortissement des oscillations de Rabi très similaires. Nous avons interprété cette perte de cohérence de la phase dynamique des qubits de spins lors de leur manipulation cohérente comme résultant de la modification par les micro-ondes appliqués de l'intensité des couplages dipolaires existant entre qubits identiques manipulés à une même fréquence de résonance paramagnétique [16]. Dans ce type d'expérience, c'est donc la concentration en qubits de spins qui domine probablement le sur-amortissement observé, plutôt que l'anisotropie magnétique, une hypothèse que l'étude de écho de spin modulé par une enveloppe peut confirmer (ESEEM). A concentration similaires, on attend donc des temps de sur-amortissement identiques pour les ions de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , et  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans le ZnO monocristallin.

Le troisième chapitre traite l'étude expérimentale par RPE impulsionnelle en bande X (10 GHz) nous a permis de mesurer la décohérence quantique de qubits de spins électroniques de complexes de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ , que nous avons pu identifier pour la première fois ainsi que le complexe de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  dans le ZnO, et ensuite de la comparer avec celle des qubits de spins électroniques d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés, observés et identifiés en RPE après plusieurs recuits thermiques de l'échantillon de ZnO monocristallin. En dépit d'un tenseur d'anisotropie magnétique bien plus compliqué dans le cas du complexe d'ion  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (anisotropie magnétique multiaxiale) que dans le cas de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  isolé (anisotropie magnétique uniaxiale), les temps de cohérence quantique mesurés à basse température sont très semblables pour les deux types de qubits, de l'ordre de  $T_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+, 4 \text{ K}) = 12 \text{ ms}$ ,  $T_2(\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+, 4 \text{ K}) = 87 \text{ }\mu\text{s}$  et  $T_1(\text{Fe}^{3+}, 4 \text{ K}) = 11 \text{ ms}$ ,  $T_2(\text{Fe}^{3+}, 4 \text{ K}) = 75 \text{ }\mu\text{s}$ . L'étude comparée de  $T_1(T)$  pour les deux qubits révèle également une accélération presque similaire de la relaxation de ces deux types de qubits de spins dès que l'énergie thermique ( $k_B T$ ) devient comparable à une énergie d'activation d'une dizaine de meV. Cette dernière est associée au processus Raman à deux phonons optiques à haute température, alors qu'à basse température, la relaxation longitudinale est dominée par le processus à un phonon acoustique dans le cristal de ZnO. L'ensemble de ces résultats suggèrent que l'introduction d'atomes de Fer dans le ZnO, qu'elle donne lieu à des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés ou à des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  avec des atomes alcalins, permet d'obtenir de bons qubits de spins dans le ZnO. Une étude par implantation de Fer suivie de recuits successifs, et analysée par RPE à chaque étape, constitue une première étape dans cette direction.

Enfin, le quatrième chapitre expose une étude théorique de l'effet de l'anisotropie magnétique sur la phase géométrique de Berry de bits quantiques de spins  $S > 1/2$  a été réalisée. L'étude suppose un spin  $S > 1/2$  et un Hamiltonien de spin contenant le terme Zeeman avec un champ magnétique  $\vec{B}(t)$  dépendant du temps et un terme d'anisotropie magnétique tensorielle, ayant une trace nulle, et indépendante du temps. Une expression analytique de l'effet de l'anisotropie magnétique sur la phase géométrique de Berry de tels spins, accumulée après une période d'évolution cyclique a été obtenue. Cette formule montre clairement l'apparition d'un terme supplémentaire par rapport à la phase géométrique de Berry habituelle n'impliquant que le terme Zeeman. Ce terme

supplémentaire dû à l'anisotropie magnétique pourrait être étudié ultérieurement en RPE continue ou impulsionnelle, sachant que son effet sur la phase géométrique de Berry habituelle est maximum aux angles magiques. Du point de vu théorique, ce terme se manifeste comme une légère perturbation du chemin parcouru par les états quantiques des qubits de spins électroniques lors d'une évolution cyclique et adiabatique. Une étude ultérieure possible consisterait à déterminer expérimentalement si ce terme supplémentaire est un atout ou un inconvénient lorsque l'on souhaite encoder l'information quantique sur la phase géométrique de spins  $S > 1/2$ .

# **CHAPITRE I : Initiation à la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique**

---



## I.I. Introduction

Le magnétisme d'un matériau peut être défini par l'existence, à l'équilibre thermodynamique, d'une aimantation volumique non nulle dans le matériau. L'étude fondamentale du magnétisme des matériaux, et le contrôle des propriétés magnétiques de ces matériaux constituent des enjeux technologiques majeurs dans nos sociétés modernes et trouvent d'innombrables applications dans la vie quotidienne. Avec la naissance de la théorie de la mécanique quantique, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, notre compréhension de l'origine du magnétisme a considérablement progressé. La mécanique quantique nous montre que le magnétisme des matériaux est lié à l'existence des moments magnétiques microscopiques, eux-mêmes liés à l'existence des moments cinétiques portés par des particules. Dans le cas du magnétisme électronique, un moment cinétique de spin  $\hat{S}$  peut être associé à la rotation de l'électron sur lui-même. Un moment cinétique orbital  $\hat{L}$  peut également être associé à la rotation de l'électron autour d'un noyau nucléaire. Et enfin, un autre moment cinétique peut être associé au mouvement de rotation d'un électron placé dans un champ magnétique extérieur. Les deux premiers moments cinétiques contribuent au paramagnétisme, et le dernier se réfère au diamagnétisme. Les physiciens Pierre Curie et Pierre Weiss ont élargi notre compréhension du magnétisme en introduisant deux autres catégories de matériaux magnétiques, ceux présentant des propriétés ferromagnétiques et ceux présentant des propriétés antiferromagnétiques. Généralement, l'origine de ces propriétés ferromagnétiques et antiferromagnétiques est attribuée à des interactions existant dans ces matériaux entre les moments magnétiques microscopiques [17], [18].

L'observation et la manipulation de l'aimantation associée aux spins électroniques dans les matériaux paramagnétiques peut être réalisée par la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Cette technique spectroscopique permet d'accéder à des informations variées sur les spins électroniques observés, ainsi que sur leur environnement. On peut ainsi accéder en RPE à l'énergie magnétique des spins électroniques placés dans un champ magnétique et/ou dans un environnement moléculaire ou cristallin donné, on peut accéder à leurs couplages magnétiques avec les atomes voisins, et enfin, à des informations structurales et électroniques sur l'atome

porteur du spin électronique et sur son environnement local. Dans ce premier chapitre, nous présentons les principes de base de la spectroscopie RPE, son support théorique, et quelques méthodes standard de spectroscopie de RPE continue et impulsionnelle.

## I.II. Paramagnétisme et résonance magnétique

### I.II.1. Paramagnétisme et équilibre thermodynamique

Un électron possédant un moment cinétique de spin  $\hat{S}$  possède un moment magnétique de spin  $\vec{\mu}_s = -g_e \mu_B \hat{S}$  avec  $g_e = 2.0023$ , le facteur de Landé pour l'électron libre et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr. S'il possède un moment orbital  $\hat{L}$ , il aura également un moment magnétique orbital  $\vec{\mu}_l = -g_l \mu_B \hat{L}$  avec  $g_l = 1$ . Le moment magnétique total est donc  $\vec{\mu}_{Tot} = -g_e \mu_B \hat{S} - g_l \mu_B \hat{L}$ . En présence d'un champ magnétique extérieur  $\vec{B}_0$ , l'énergie magnétique du moment magnétique total devient:  $E_{mag} = -\vec{\mu}_{Tot} \cdot \vec{B}_0$ . A cette énergie magnétique, on doit ajouter l'Hamiltonien de couplage spin-orbite,  $E_{SO} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$  ( $\lambda$  est la constante du couplage S-O). Si l'énergie due au couplage spin-orbite  $E_{SO}$  domine l'énergie magnétique  $E_{mag}$ , on doit alors introduire le moment cinétique total  $\hat{J}$  tel que  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$  afin de diagonaliser l'énergie totale  $E_{Tot} = E_{mag} + E_{SO}$  et trouver ainsi les états propres de  $E_{Tot}$ , ce qui correspond souvent au cas des spins des ions de terres rares. Si  $E_{SO}$  est très faible devant  $E_{mag}$  et que dans l'état fondamental électronique, on a  $\hat{L} = 0$ , alors on traite  $E_{SO}$  en perturbation et son effet principal est alors introduit sous forme d'un facteur  $g_{eff}$  effectif associé au moment cinétique de spin seul. On peut alors écrire un Hamiltonien de Zeeman effectif sous la forme:  $H_{Tot}^{Zeeman,eff} = g_{eff} \cdot \mu_B \hat{S} \cdot \vec{B}_0$ , où  $-S \leq m_s \leq +S$  où  $m_s$  est le nombre quantique magnétique électronique, dans le cas simple d'un facteur  $g_{eff}$  isotrope, qui est alors différent de 2.0023 (sinon, matrice  $\bar{g}$  anisotrope). Cela correspond par exemple au cas de certains spins d'ions de métaux de transition en matrice solide. Dans les cristaux anisotropes tels que l'oxyde de zinc (ZnO) étudié dans cette thèse, le champ cristallin anisotrope du cristal, combiné au couplage dipolaire spin-spin entre électrons et au couplage spin-orbite, peut contribuer également à introduire un Hamiltonien d'anisotropie magnétique pour les spins électroniques  $S > \frac{1}{2}$ . Il est du type  $H_{mag}^{ZFS} = \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S}$ . On peut avoir d'autres termes d'énergie magnétique d'ordre supérieur en

$\hat{S}$ , l'opérateur de spin (ses composantes), selon la symétrie du cristal. Ceux-ci peuvent être généralement des corrections de 4<sup>ème</sup> ordre. Une telle situation s'est présentée à nous pour décrire l'Hamiltonien des complexes de l'ion Fer dans le ZnO (voir chapitre III).

Dans des matériaux paramagnétiques, comme les cristaux de ZnO dopés avec des ions de métaux de transition qui ont été étudiés dans cette thèse, les couplages magnétiques éventuels (dipolaires ou d'échange) entre les spins électroniques  $\hat{S}$  des ions de transitions du cristal, supposés ici dilués et localisés sur des sites différents du monocristal, seront négligés en première approximation dans le calcul des états propres de l'Hamiltonien de spin paramagnétique pertinent pour l'étude en RPE. Les couplages magnétiques entre les spins électroniques  $\hat{S}$  et les spins nucléaires  $\hat{I}$  des atomes paramagnétiques peuvent cependant être ajoutés à l'Hamiltonien de spin total car ils peuvent être observés dans certaines expériences de RPE. C'est le cas des ions de Manganèse ( $Mn^{2+}$ ) et de Cobalt ( $Co^{2+}$ ) d'un cristal de ZnO étudié durant cette thèse, ayant respectivement un spin électronique  $S_{Mn} = \frac{5}{2}$  et  $S_{Co} = \frac{3}{2}$  avec respectivement un spin nucléaire  $I_{Mn} = \frac{5}{2}$  et  $I_{Co} = \frac{7}{2}$ . L'Hamiltonien magnétique associé à cette interaction hyperfine est  $E_{mag}^{hyperfine} = \hat{S} \cdot \bar{A} \cdot \hat{I}$ , où  $\bar{A}$  est le tenseur de l'interaction hyperfine, qui est isotrope dans le cas du  $Mn^{2+}$  et du  $Co^{2+}$  dans ZnO (voir chapitre II).

Quel que soit l'hamiltonien de spin total décrivant l'énergie totale des N spins  $\hat{S}$  indépendants et discernables du cristal de ZnO de volume V, l'aimantation paramagnétique volumique moyenne du cristal de ZnO, en équilibre thermodynamique avec un réservoir de chaleur à la température T fixée (par exemple par le bain d'hélium gaz ou d'hélium liquide), plongé dans un champ magnétique statique uniforme  $\vec{B}_0^z$ , sera donnée, selon la physique statistique à l'équilibre, par la relation :  $\langle M_z \rangle = \langle \left( \frac{1}{V} \right) \sum_1^N \mu_{jz} \rangle$ , où  $\langle \dots \rangle$  signifie qu'on calcule la moyenne statistique et  $\mu_{jz} = -g_e \mu_B J_z$ . Cette aimantation volumique moyenne à l'équilibre thermodynamique constitue l'état initial de toute expérience de RPE.

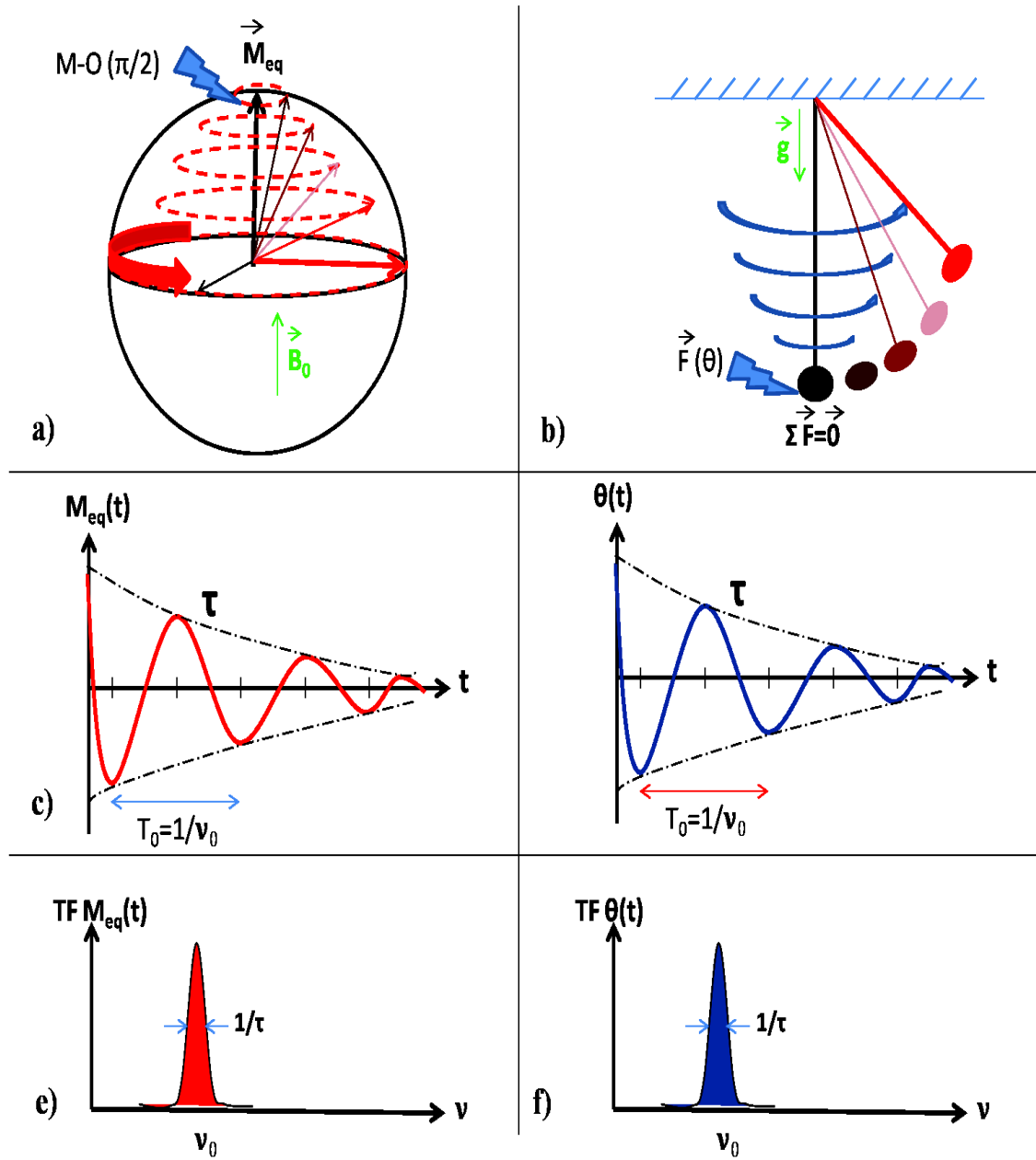
Souvent le spectre RPE d'une population de spins électroniques est constitué de plusieurs résonances associées aux transitions respectant les règles de sélection : ( $\Delta m_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ ), où  $m_S$  et  $m_I$  sont respectivement le nombre quantique magnétique électronique et nucléaire. Si on excite une seule de ces transitions RPE, alors on doit considérer qu'on manipule seulement l'aimantation effective associée à la différence de populations à l'équilibre thermodynamique entre deux états de spin ( $m_S, m_I \leftrightarrow m_S \pm 1, m_I$ ). Le rapport de ces populations est donné à l'équilibre thermodynamique par :

$$\frac{N(m_S)}{N(m_S \pm 1)} = \exp\left(-\frac{E(m_S) - E(m_S \pm 1)}{K_B T}\right)$$

### **I.II.2. Approche simplifiée de la Résonance Paramagnétique Electronique**

Les premières observations du phénomène de résonance magnétique dans les solides reviennent aux travaux de Y. E. Zavoisky en 1945 [19]. Ces expériences sont à la base de l'une des deux disciplines principales de la résonance magnétique, la résonance paramagnétique électronique (RPE), l'autre étant la résonance magnétique nucléaire (RMN).

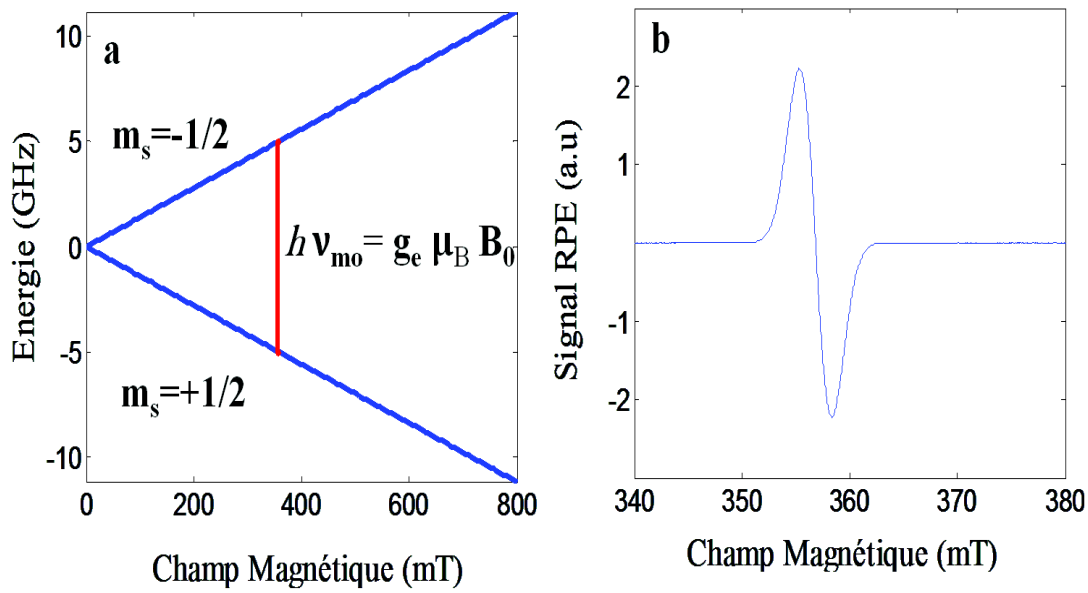
Dans une approche semi-classique (voir Figure I.2), on peut montrer avec les équations de Bloch [20]–[22] que l'application d'une brève impulsion de champ magnétique micro-onde  $\vec{B}_1^x(t) = \|\vec{B}_1^x(t)\| \cdot \cos(2\pi \nu_{mo} t + \varphi) \vec{e}_x$ , à la fréquence  $\nu_{mo}$ , sur les  $N$  spins demi-entiers ( $1/2$ ) d'un cristal paramagnétique, peut conduire à écarter le vecteur aimantation volumique moyenne du cristal de sa valeur initiale prise à l'équilibre thermodynamique à température  $T$  en appliquant un champ magnétique statique  $\vec{B}_0^z$ , sous l'action du couple exercé par le champ micro-onde  $\vec{B}_1^x(t)$  sur l'aimantation, si et seulement si, la condition de résonance paramagnétique appropriée est satisfaite. Cette condition de résonance est simplement interprétable en terme de principe de conservation de l'énergie dans une approche quantique. L'absorption résonante du champ électromagnétique micro-onde par un spin ne peut se produire que si et seulement si l'énergie du photon micro-onde absorbé par le spin est égale à une différence d'énergie existant entre deux états quantiques de spins étudiés (Figure I.3).



**Figure I.2:** Principe de la résonance magnétique par 'induction libre amortie' (FID en anglais) et analogie avec l'oscillation amortie d'un pendule simple. **a)** Précession libre et amortie du vecteur de l'aimantation hors équilibre thermodynamique sous l'effet d'une excitation impulsionnelle micro-onde, décrite dans la sphère de Bloch. **b)** Evolution libre d'un pendule simple écarté de sa position d'équilibre après une impulsion. **c)** Evolution temporelle de l'aimantation transverse,  $T_0$  est la période d'une précession libre. **d)** Evolution temporelle de l'angle d'oscillation du pendule  $T_0$  est la période de l'oscillation du pendule. **e)** et **f)** Transformée de Fourier des signaux temporels mesurables décrits en **c)** et **d)**, le taux d'amortissement ( $1/\tau$ ) correspond à la largeur à mi-hauteur de la TF.

La condition de résonance étant supposée réalisée, c'est à dire la fréquence des micro-ondes étant bien choisie, le vecteur aimantation a donc ainsi été placé hors équilibre par l'impulsion micro-onde. Ce vecteur aimantation va alors effectuer un mouvement de ***précession libre*** autour du champ magnétique statique  $\vec{B}_0^z$  à cause, cette fois-ci, du couple existant entre  $\vec{B}_0^z$  et l'aimantation hors équilibre. Les N spins retourneront à l'équilibre thermodynamique dès lors que certains processus de relaxation des spins électroniques se seront produits. La précession libre de l'aimantation consécutive à l'excitation impulsienne est donc amortie (Figure I.2.a). L'analogie avec un pendule classique (ou une balançoire par exemple) excité à la fréquence propre des oscillations du pendule pendant une brève période de temps, puis abandonné à lui-même est évidente (Figure I.2.b) : on observe là encore, une oscillation libre amortie après l'excitation impulsienne.

L'analyse temporelle de cette précession ou oscillation libre et amortie fait apparaître deux paramètres principaux : la fréquence de précession libre des spins  $\nu_0$  et le temps d'amortissement de cette précession libre  $\tau$  (Figure I.2.c et I.2.d). Dans une analyse spectrale, la transformée de Fourier d'un tel signal temporel de précession libre et amortie exponentiellement aboutit à une courbe de type lorentzienne possédant un maximum centré à la fréquence de précession libre du spin électronique sous  $\vec{B}_0^z$ , et dont la largeur à mi-hauteur est inversement proportionnelle au temps d'amortissement de cette précession ou oscillation libre (Figure I.2.e et I.2.f). Cette lorentzienne en fréquence constitue le prototype d'un spectre de RPE. Elle met également en évidence le caractère résonant que doit avoir l'excitation micro-onde ( $\vec{B}_1^x(t)$ ) en RPE. On verra dans la partie expérimentale (Chapitre II et III), qu'en pratique c'est le champ magnétique statique appliqué  $\vec{B}_0^z$  qui varie et non pas la fréquence micro-onde de résonance  $\nu_{mo}$ , qui est fixée par le mode d'une cavité micro-onde résonante.



**Figure I.3:** Simulation via le logiciel EasySpin de **a)** l'éclatement des deux niveaux énergétiques d'un spin  $S = 1/2$  placé dans un champ magnétique statique  $\vec{B}_0^z$ , pour une excitation micro-onde de fréquence fixée  $\nu_{mo}=10$  GHz., ainsi que la position de la résonance paramagnétique, associée à la transition RPE entre  $m_s = -1/2$  et  $m_s = +1/2$  d'un électron libre de facteur  $g_e=2.0023$ , et **b)** Simulation du spectre RPE, Dans le cas simple d'un spin  $S=1/2$  placé dans un champ magnétique statique  $\vec{B}_0^z$ . La condition de résonance est :  $h \nu_{mo} = g_e \mu_B B_0^z$  où  $h$  est la constante de Planck.

C'est l'échange d'énergie entre rayonnement micro-onde et matière paramagnétique, combiné aux différentes interactions magnétiques, même faibles, existant dans des situations pratiques et réelles, qui permet donc d'étudier les propriétés magnétiques et structurales d'un échantillon paramagnétique à l'échelle des atomes ou des molécules par RPE. Des expériences plus évoluées de RPE impuls ionnelle, ou des expériences de RPE continue peuvent, selon les situations expérimentales et les échantillons étudiés, apporter des informations équivalentes ou complémentaires, sur les spins électroniques et leur environnement. A noter que la RPE continue correspond dans l'approche semi-classique utilisée ci-dessus, à un mouvement de précession forcée à la fréquence des micro-ondes.

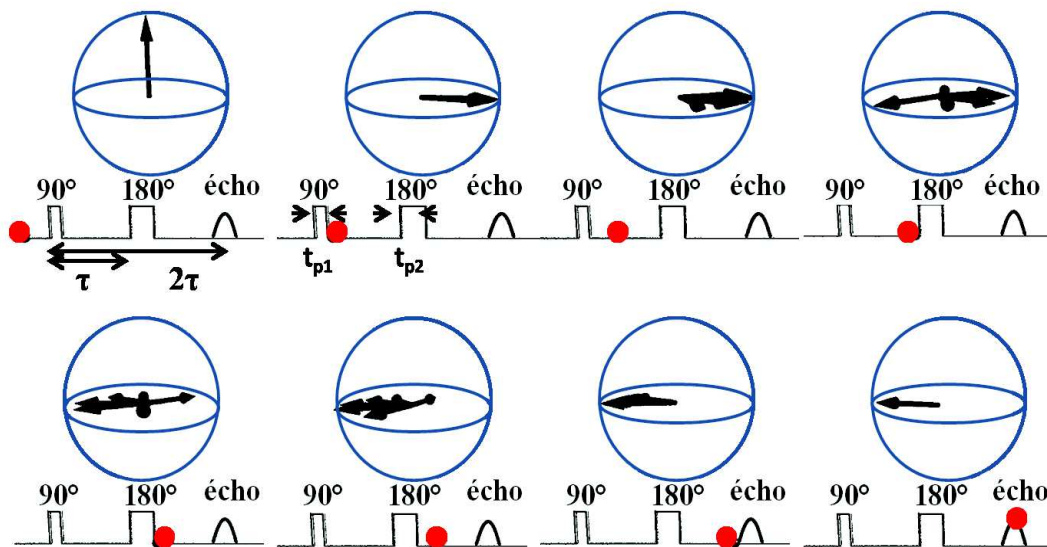
A la suite de ce premier chapitre d'introduction à la RPE, on présente schématiquement les séquences d'impuls ions micro-onde associées à des expériences standards de RPE impuls ionnelle [20], plus avancées que la simple précession libre (Free

Induction Decay 'FID' en anglais) décrite ci-dessus (Figure I.2). On précise les informations que l'on peut en extraire, ainsi que certains détails expérimentaux qui leur sont propres. A noter également qu'une description des spectres de RPE continue et des expériences de RPE impulsionnelle peut être obtenue en résolvant les équations de Bloch magnétiques associées au système paramagnétique d'un spin  $S=1/2$  [21], [22]. Le logiciel EasySpin de S. Stoll [23] permet, si nécessaire, de réaliser des simulations numériques de ces dynamiques de spin et de ces spectres de RPE continue.

### I.III. Résonance paramagnétique électronique impulsionnelle

#### I.III.1. Echo de spin

Contrairement à la RPE continue, la RPE impulsionnelle est basée sur l'application d'une séquence de pulses micro-ondes séparés par des durées bien déterminées durant lesquelles les spins évolueront librement sur la sphère de Bloch [21]. L'exemple le plus célèbre est la séquence de l'écho de spins de Hahn [24] qui est constituée de deux pulses séparés d'une durée  $\tau$ , l'écho de spin se formant à  $2\tau$  (Figure I.4).



**Figure I.4 :** Séquence de l'écho de Hahn et position du vecteur aimantation sur la sphère de Bloch durant la séquence  $\tau$  est la durée entre le premier et le second pulse de la séquence.



A noter que la durée du premier pulse  $t_{p1}$  doit être inférieure au temps  $\tau$  séparant les deux pulses, et très inférieure aux temps caractéristiques de retour des spins à l'équilibre thermodynamique (Figure I.4). Pendant le premier pulse micro-onde et en se plaçant dans le référentiel tournant à la fréquence des micro-ondes appliquées, on montre que le vecteur aimantation  $M(t)$  s'écarte de la position d'équilibre d'un angle  $\theta = \omega_1 t_{p1} = \gamma \|\vec{B}_1(t)\| t_{p1}$ , tel que  $\omega_1 = \gamma \|\vec{B}_1(t)\|$  est la pulsation de Rabi associée à la fréquence de rotation de l'ensemble des spins autour de l'axe x. Ici, l'ajustement de l'amplitude du champ micro-onde et de la durée du premier pulse est tel que  $\theta = \frac{\pi}{2}$ .  $M(t)$  est alors aligné parallèlement à l'axe y. Entre le premier et le second pulse (soit durant  $t = \tau$ ) les moments magnétiques des spins précessent dans le référentiel tournant selon deux directions opposées, selon que leur fréquence propre de précession est supérieure ou inférieure à la fréquence des micro-ondes (cas où on excite une raie RPE inhomogène). L'application du second pulse, d'une durée double de celle du premier ( $t_{p2} = 2t_{p1}$ ) fait basculer les deux ensembles de spins d'un angle  $\theta = \pi$ . Les moments magnétiques de spin continuent leur précession de l'autre côté de la sphère de Bloch et finissent donc naturellement par revenir en phase, produisant une aimantation transverse selon la direction -y à l'instant  $t = 2\tau$  [24] (voir Figure I.4). L'intérêt de l'écho de Hahn est donc de s'affranchir des effets liés au caractère inhomogène des raies RPE dans l'étude de la dynamique de l'aimantation transverse.

Nous savons que les spins électroniques ne sont pas isolés dans la matière. Ils sont portés par des atomes, ions, ou molécules qui sont soumis à des interactions avec leur environnement, comme avec les phonons associés aux vibrations du réseau cristallin, avec des électrons et/ou des noyaux voisins de la même matrice. Toutes ces interactions contribuent à la relaxation semi-classique du vecteur aimantation, appelée ***processus de relaxation*** dans l'approche quantique. On peut alors décrire l'évolution de l'aimantation soumise à des champs magnétiques statiques et micro-ondes ainsi qu'à des processus de relaxation à l'aide des équations de Bloch complètes, écrites dans le référentiel tournant à la fréquence des micro-ondes sous la forme [21], [22], [24], [25]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times (\Delta\vec{\omega} - \vec{\omega}_1) - \frac{M_x\vec{i} + M_y\vec{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0)\vec{k}}{T_1}$$

Les trois composantes de l'aimantation obtenue en régime stationnaire, sont données par:

$$\begin{aligned} M_x &= M_0 \frac{-\Delta\omega \omega_1 T_2^2}{1 + \omega_1^2 T_2 T_1 + \Delta\omega^2 T_2^2} \\ M_y &= M_0 \frac{\omega_1 T_2}{1 + \omega_1^2 T_2 T_1 + \Delta\omega^2 T_2^2} \\ M_z &= M_0 \frac{1 + \Delta\omega^2 T_2^2}{1 + \omega_1^2 T_2 T_1 + \Delta\omega^2 T_2^2} \end{aligned}$$

$M_i$  ( $i=x, y, z$ ) sont les composante de  $\vec{M}$  dans le référentiel tournant.  $M_0$  est l'aimantation l'équilibre thermodynamique.  $\Delta\omega = \omega_{\text{ref}} - \omega_0$  est la différence entre la fréquence de rotation du référentiel tournant de celle de Zeeman. Le temps  $T_1$  correspond au temps nécessaire pour que l'aimantation atteigne l'équilibre thermodynamique suivant l'axe  $z$ .  $T_1$  est aussi appelé le temps de relaxation spin-réseau ou temps de relaxation longitudinale. Le temps  $T_2$  correspond au temps nécessaire pour que l'aimantation transverse, dans le plan  $(xy)$ , tende vers zéro.  $T_2$  est aussi appelé le temps de relaxation spin-spin ou temps de relaxation transversale.

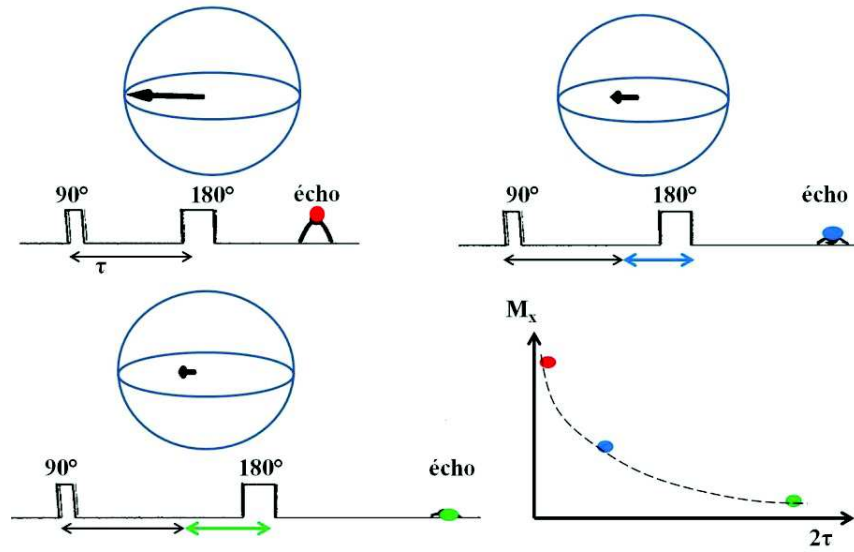
### I.III.2. Temps de relaxation transverse

La séquence de pulses permettant les mesures du temps de relaxation transversale  $T_2$  est la séquence de Hahn ( $\frac{\pi}{2} \leftrightarrow \tau \leftrightarrow \pi \leftrightarrow \tau \leftrightarrow \text{écho}$ ) (voir Figure I.5).

Pour un seul paquet de spin (raie homogène), après le premier pulse  $\frac{\pi}{2}$ , les équations de Bloch ne retiennent que les composants de l'aimantation dans le plan  $(xy)$ . On montre, toujours avec les équations de Bloch, que :

$$M_x(2\tau) = A \cdot e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$$

Tel que  $A=M_0$  à la résonance ( $\Delta\omega = 0$ ).



**Figure I.5 :** Séquence de Hahn de mesure du temps de relaxation transversale  $T_2$  et description de l'évolution associée au vecteur aimantation en fonction de la durée  $\tau$  entre les deux impulsions micro-ondes, tel que  $\tau$  (flèche noire) est la durée entre les deux pulses et les flèches colorées correspondent aux variations de  $\tau$ .

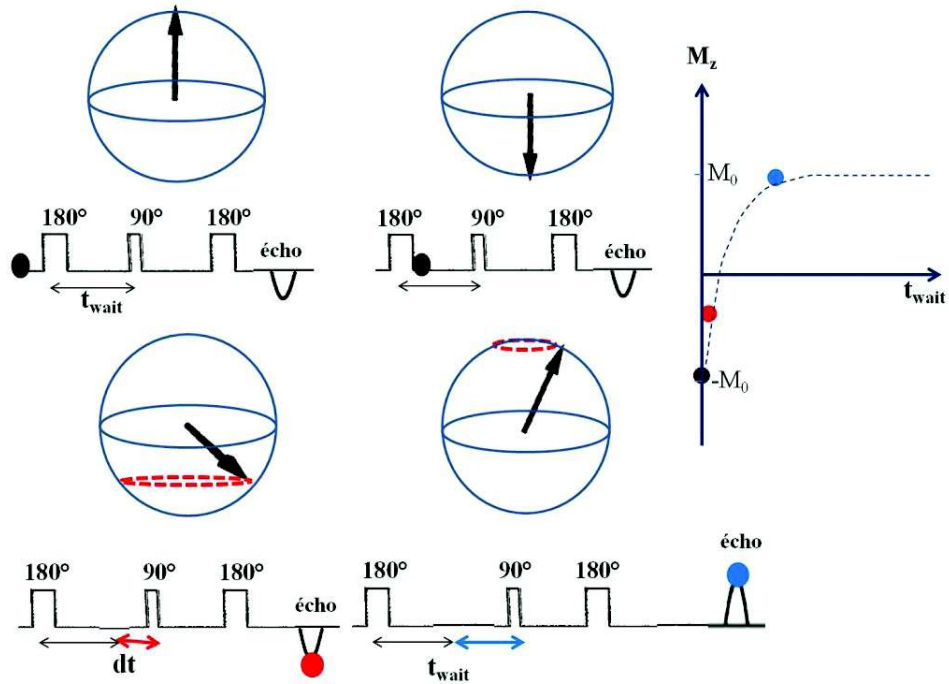
### I.III.3. Temps de relaxation longitudinale

Pour mesurer le temps de relaxation longitudinale (i.e.  $T_1$ ), nous devons appliquer la séquence de Hahn précédée d'un pulse  $\pi$  qui permet simplement d'inverser l'aimantation en début de séquence :  $\pi \leftrightarrow t_{\text{wait}} \leftrightarrow \frac{\pi}{2} \leftrightarrow \tau \leftrightarrow \pi \leftrightarrow \tau \leftrightarrow \text{écho}$  (Figure I.6).

Pour un premier pulse basculant le vecteur aimantation totale d'un angle  $\theta = \pi$ , l'aimantation dans le plan (xy) devient nulle. Il reste donc, selon les équations de Bloch, uniquement une composante non nulle de l'aimantation suivant l'axe z après ce pulse  $\pi$  qui évolue alors selon :

$$M_z = M_0 \left( 1 - 2 \cdot e^{-\frac{t_{\text{wait}}}{T_1}} \right)$$

Le spectromètre RPE permet de mesurer,  $M_x(t)$  et  $M_y(t)$ , mais pas  $M_z(t)$ . La séquence finale de Hahn rebascule donc l'aimantation à temps  $t$  vers le plan (xy) où la mesure devient possible.



**Figure I.6:** Séquence de mesure du temps de relaxation longitudinale  $T_1$  et description schématique de l'évolution du vecteur aimantation en fonction du temps d'attente  $t_{\text{wait}}$  entre le premier pulse  $\pi$  et la séquence de Hahn, tel que  $t_{\text{wait}}$  (flèche noire) est la durée entre les premier pulse et la séquence de Hahn et les flèches colorées correspondent aux variations  $dt$  de  $t_{\text{wait}}$ .

#### I.III.4. Expérience de nutation

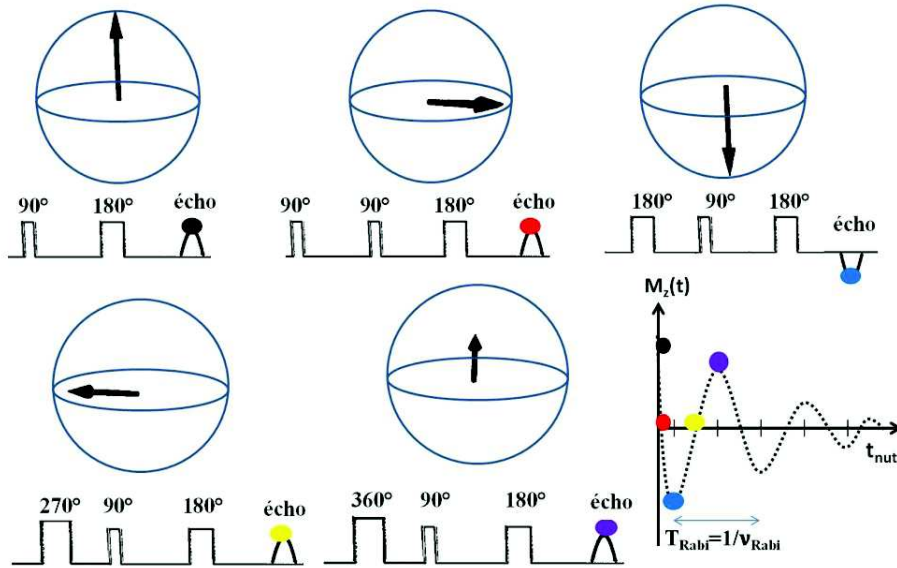
L'expérience de nutation, connue aussi sous le nom d'oscillation de Rabi, a été réalisée pour la première fois par H. C. Torrey en RMN [22]. Théoriquement, elle correspond à la précession forcée de l'aimantation durant un temps  $t_{\text{nut}}$ , en présence de *processus de relaxation*. En spectroscopie de RPE impulsionnelle, elle consiste à enregistrer la projection du vecteur de l'aimantation sur l'axe  $z$  en fonction de la durée de nutation  $t_{\text{nut}}$ , qui est incrémentée avant la séquence de détection de Hahn (voir Figure I.7).

L'expérience de nutation permet de déterminer des paramètres de l'Hamiltonien de spin du système, auxquels les autres techniques n'ont pas souvent accès, comme l'amplitude du champ micro-onde, les nombres quantiques  $S$  et  $m_s$ , et le facteur  $g_{\perp}$

perpendiculaire à  $\vec{B}_0^z$  dont la dépendance en fonction de ces paramètres très importants est décrite par la relation suivante [20], [22] :

$$h \nu_R(m_S, m_S + 1) = g_{\perp} \mu_B B_1 \sqrt{S(S + 1) - m_S(m_S + 1)}$$

Il faut qu'on note ici que durant l'expérience de nutation en bande X, nous optimisons les paramètres expérimentaux (l'atténuation des micro-ondes par exemple) de telle sorte que l'écho de spin soit maximal qui implique que nous avons construit une séquence de  $P_{\text{nut}} \leftrightarrow t \leftrightarrow \frac{\pi}{2} \leftrightarrow \tau \leftrightarrow \pi \leftrightarrow \tau \leftrightarrow \text{écho}$ .

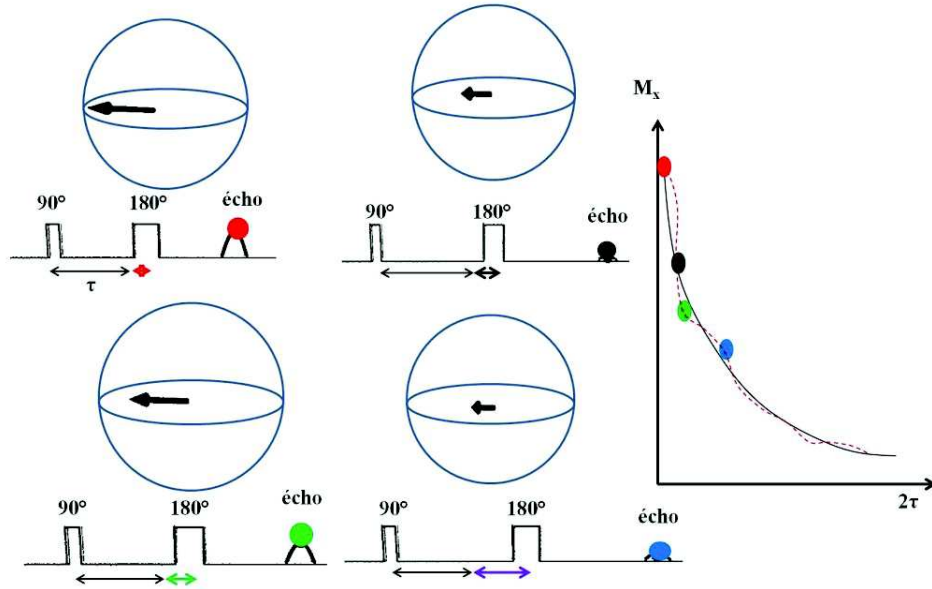


**Figure I.7:** Séquence de mesure de l'oscillation de Rabi : description de l'évolution du vecteur aimantation selon z en fonction de la durée du premier pulse micro-onde qui provoque la nutation.

### I.III.5. Echo de Spin Electronique Modulé par une Enveloppe

L'ESEEM est l'acronyme en anglais de 'Electron Spin Echo Envelope Modulation', c'est l'une des techniques les plus utilisées en spectroscopie RPE impulsionnelle. La modulation de l'écho de spins est une perturbation inobservable en spectroscopie RPE continue car elle est due à des couplages hyperfins trop faibles pour être résolus en présence d'une raie RPE inhomogène et donc élargie. La RPE impulsionnelle

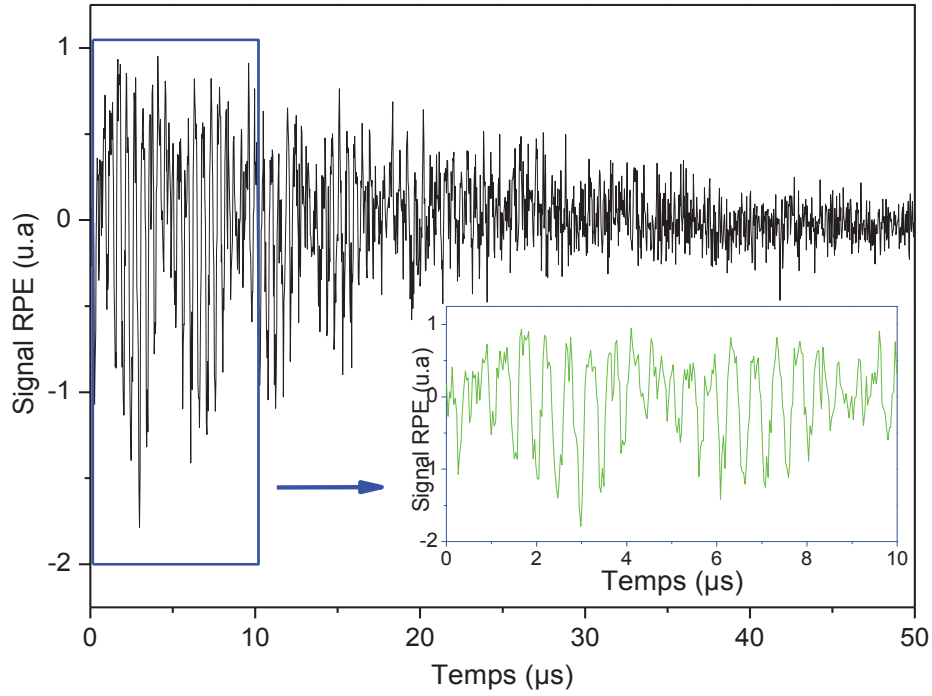
s'affranchissant des effets inhomogènes par la méthode de l'écho de spin, elle donne ainsi accès à la structure électronique locale, et parfois à la géométrie de l'environnement local des spins paramagnétique étudiés.



**Figure I.8 :** Séquence de mesure de l'effet ESEEM, à deux pulses, et description de l'évolution du vecteur aimantation en fonction de la durée  $\tau$  entre les deux pulses, et schéma de l'amplitude de l'écho en fonction de  $2\tau$ , présentant une légère modulation.

L'ESEEM a pour objectif d'étudier l'environnement, principalement nucléaire, des spins électroniques étudiés. Formellement, l'ESEEM à deux pulses utilise la même séquence de pulses micro-ondes que l'expérience de mesure du temps de relaxation transversale  $T_2$  (voir Figure I.8), mais avec un incrément de temps  $d\tau$  entre les deux pulses beaucoup plus petit que dans la séquence de mesure de  $T_2$ . L'intervalle d'incrément  $d\tau$  doit être inférieur à la période de modulation de l'écho induite par un spin nucléaire voisin donné ayant un couplage hyperfin avec le spin électronique observé. Celle-ci est généralement de l'ordre de la fréquence de précession nucléaire à  $\vec{B}_0^z$  fixé [20]. L'expérience ESEEM est donc beaucoup plus longue en pratique qu'une expérience de mesure de  $T_2$ , et donc beaucoup plus chère en terme de consommation d'hélium liquide pour des mesures généralement menées à basse température.

La technique de l'ESEEM peut aussi être réalisée via des séquences à trois ou à quatre pulses [20]. Dans cette thèse nous n'avons utilisé que l'ESEEM à deux pulses. La figure I.9 correspond à une expérience ESEEM effectuée sur une transition RPE d'un complexe de Fer/Sodium présent dans la matrice ZnO (Détails en chapitre III).



**Figure I.9:** Courbe ESEEM expérimentale de la raie RPE située à 233.1 mT du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^{+}$  à 29 K en bande X ( $\nu_{\text{mo}}=9763$  MHz), séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 15 dB, Temps de répétition (SRT) de 10 ms, et 100 moyens/scan, pour  $\theta \sim 2^\circ$  entre l'axe  $c$  de la symétrie würtzite et le champ  $\vec{B}_0^z$ , et zoom de l'ESEEM (en vert).

Dans des cas assez rares, l'écho de spin pourra être modulé par d'autres interactions magnétiques avec le spin électronique observé, comme par exemple l'interaction dipolaire magnétique entre des ions paramagnétiques dilués [7]. Il faut noter que parfois les distances entre les spins électroniques ou entre les spins électroniques et les noyaux d'ions voisins ne sont pas équivalentes. De ce fait, la transformée de Fourier de l'ESEEM donne plusieurs pics correspondants respectivement aux fréquences nucléaires (superhyperfines  $\sim \text{MHz}$ ) [7], [26] ou aux fréquences des interactions dipolaires électron-électron de moins

d'un MHz [7], [16]. Chaque pic a alors une position qui dépend de la distance entre les spins observés et le noyau ou l'ion voisin présent dans la même matrice.

Il faut noter également, que l'investigation de l'environnement des spins électroniques observés et manipulés par les micro-ondes peut être réalisée par d'autres méthodes spectroscopiques de RPE : **i)** la double résonance électronique et nucléaire, ENDOR, acronyme en anglais de 'Electron Nuclear DOuble Resonance', **ii)** la double résonance pulsée électron-électron (PELDOR), acronyme en anglais de 'Pulsed Electron-Electron DOuple Resonance', également connue sous le nom de double résonance électron-électron ou DEER, acronyme en anglais de 'Double Electron-Electron Resonance' (voir **Annexe A** pour les détails concernant ces expériences standard de RPE impulsionnelle non utilisées dans cette thèse, mais fréquemment utilisées en chimie et en biologie).

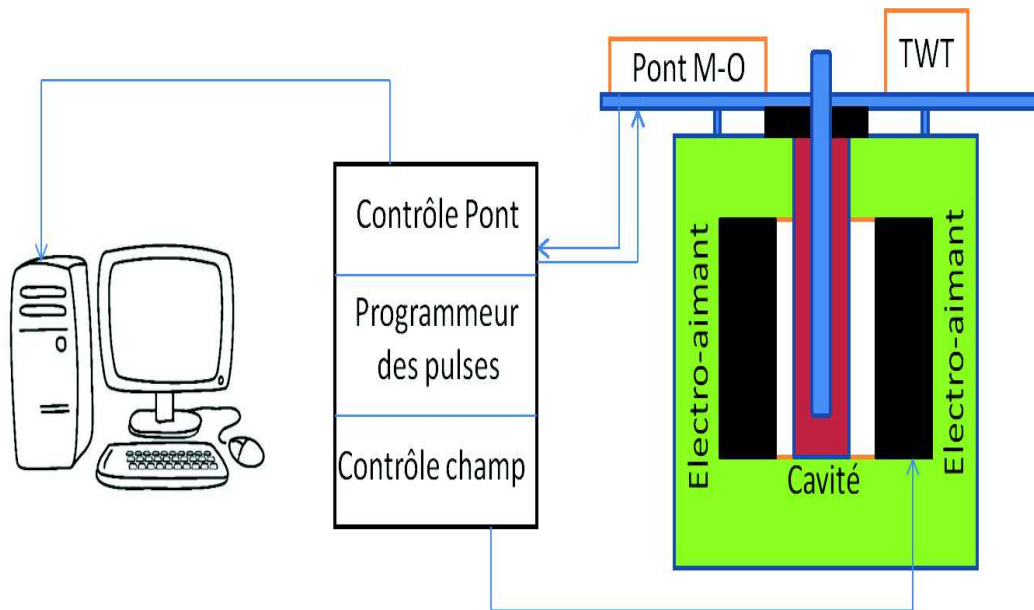
#### **I.IV. Dispositif expérimental de résonance paramagnétique électronique**

Pour réaliser une expérience de RPE nous avons deux choix, soit nous fixons le champ  $\|\vec{B}_0^z\|$  et nous varions la fréquence micro-onde  $\nu_{mo}$ , soit nous fixons la fréquence micro-onde  $\nu_{mo}$ , ajustée à la fréquence de résonance d'une cavité RPE micro-onde et nous varions alors le champ magnétique statique  $\|\vec{B}_0^z\|$ , ce qui est l'approche expérimentale de la résonance paramagnétique électronique la plus couramment utilisée.

Un spectromètre RPE standard (bande X, opérant à ~10 GHz) est constitué de cinq composants essentiels : **i)** Une source de rayonnement micro-onde et un dispositif qui permet de contrôler ce rayonnement micro-onde et notamment de construire des pulses micro-ondes, ce rayonnement étant éventuellement amplifié par un appareil appelé TWT (Travelling Wave Tube) avant d'être envoyé vers l'échantillon dans un guide d'onde. **ii)** Une cavité micro-onde résonante, ou résonateur, permettant principalement d'amplifier la valeur du champ micro-onde  $\|\vec{B}_1^x\|$  appliqué à l'échantillon. **iii)** Des guides d'onde permettant d'acheminer les micro-ondes vers l'échantillon. **iv)** Un détecteur de micro-ondes qui est éventuellement protégé par un obturateur commandé par des impulsions électroniques de protection si les micro-ondes réfléchies associées aux pulses excitateurs sont trop intenses, cela signifie que seuls les échos de spin produisant de faibles signaux



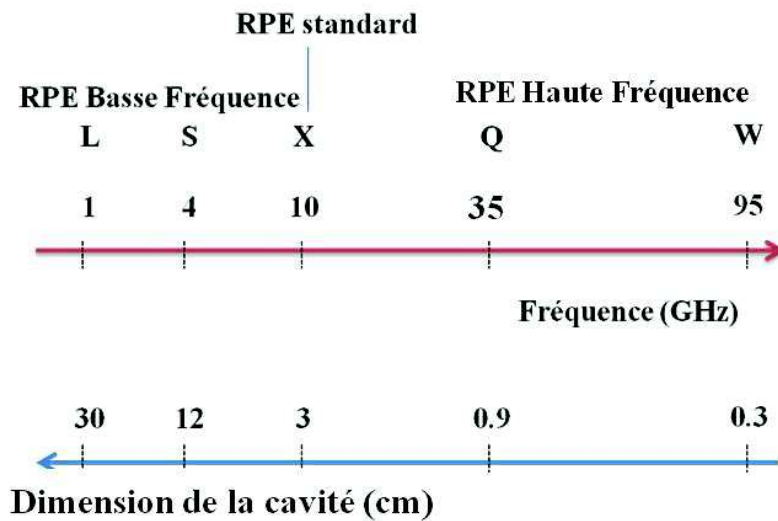
sont observés en RPE pulsée. v) Un électro-aimant pour générer un champ magnétique statique  $\vec{B}_0^z$ , via la circulation d'un courant électrique ajustable dans des enroulements conducteurs (bobines) (Figure I.10). Un cryostat peut compléter ce dispositif expérimental pour réaliser des études RPE à basse température et en fonction de la température.



**Figure I.10 :** Schéma simplifié d'un Spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique.

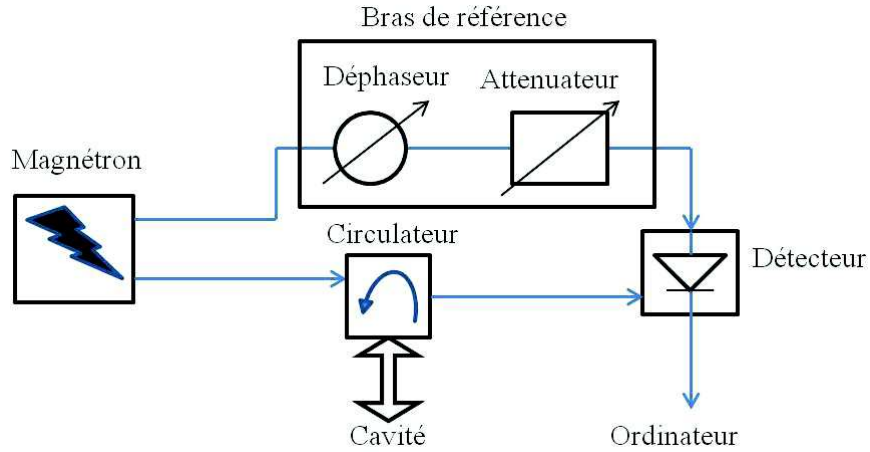
#### I.IV.1. Pont micro-onde

La fréquence micro-onde est classée en diverses bandes. La fréquence la plus répandue est de 9 à 10 GHz (bande X). Les autres bandes sont utilisées pour des applications un peu spécifiques comme par exemple, la bande L (1 GHz) réservée pour l'investigation des échantillons biologiques et l'imagerie RPE des animaux vivants, les bandes de haute fréquence comme la bande W (95 GHz) sont destinées à l'analyse structurale, à cause de l'excellente résolution spectrale et de la bonne sensibilité de ces spectromètres de haute fréquence. De plus, dans des cas particuliers, la bande W permet de mesurer un paramètre d'éclatement en champ nul (ZFS) élevé qui dépasse la gamme de balayage en champ magnétique des ponts de basses fréquences (L, S, K, X, Q) (voir Figure I.11).



**Figure I.11:** Schéma des différentes bandes de fréquence micro-onde et dimensions des cavités résonantes convenables pour chaque bande.

Le pont micro-onde regroupe plusieurs éléments du dispositif expérimental : la source micro-ondes large bande (magnétron), généralement une diode Gunn, des atténuateurs et déphaseurs, un circulateur micro-onde et le détecteur de micro-ondes. Le détecteur doit toujours fonctionner dans sa zone de réponse linéaire, car il doit convertir les forts et les faibles signaux selon leurs vraies amplitudes, compte tenu du fait qu'un spectre RPE peut couvrir une large gamme de dynamique de spins et d'amplitudes de signaux. Un dispositif interne au spectromètre RPE, commandé par l'ordinateur, permet de se placer dans ce régime de fonctionnement linéaire du détecteur, via le contrôle de l'intensité des micro-ondes dans le bras de référence (Reference Arm en anglais) et de la tension de polarisation du détecteur (BIAS). Le circulateur sert lui à éviter le retour des micro-ondes réfléchies vers la source et permet de les envoyer vers le détecteur micro-ondes (voir Figure I.12).



**Figure I.12:** Schéma descriptif simplifié d'un pont micro-onde pour la RPE continue.

#### I.IV.2. Cavité résonante

La cavité résonante est analogue à un circuit RLC, et ses dimensions sont de l'ordre de la longueur d'onde de l'excitation micro-onde (Figure I.11). La cavité résonante a deux principaux objectifs, le premier est d'amplifier le champ magnétique micro-onde  $\|\vec{B}_1^x\|$  à la position de l'échantillon pour favoriser les transitions RPE, et l'autre est de convertir efficacement la réponse de l'échantillon en un signal détectable. En fait, ces deux exigences dépendent du facteur de qualité  $Q$  de la cavité. Le facteur  $Q$  est défini comme suit [19]:

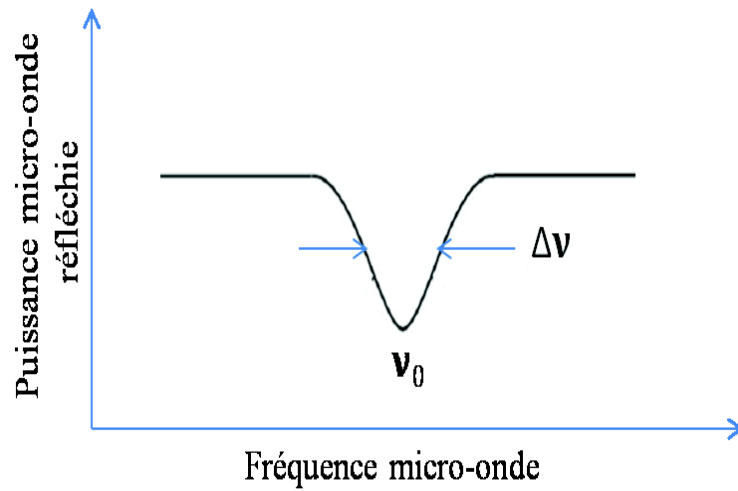
$$Q = \nu_0 / \Delta\nu$$

Où  $\nu_0$  est la fréquence de résonance de la cavité et  $\Delta\nu$  est la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance (Figure I.13).

L'amplitude du champ micro-onde  $\|\vec{B}_1^x(t)\|$  est donnée en fonction de la puissance micro-onde ( $P$ ) envoyée et du facteur  $Q$  de la cavité par :

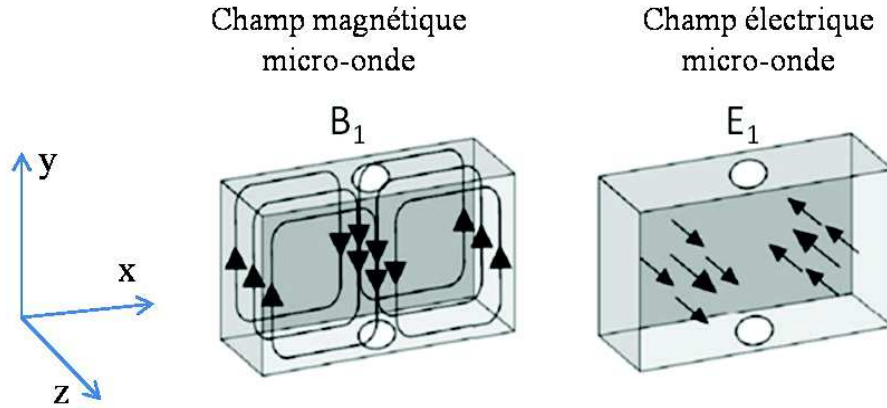
$$\|\vec{B}_1^x(t)\| = c(Q.P)^{1/2}$$

Où  $c$  est le facteur de la conversion de la cavité qui dépend de leurs dimensions.



**Figure I.13** : La variation de la puissance réfléchie en fonction de la fréquence micro-onde dans la cavité résonante.  $\nu_0$  est la fréquence de résonance de la cavité.

La distribution spatiale du champ électromagnétique de la cavité,  $\|\vec{B}_1^x(t)\|$  et  $\|\vec{E}_1^x(t)\|$ , est très importante car l'échantillon devra être exposé uniquement à  $\|\vec{B}_1^x(t)\|$ . En effet, le champ électrique  $\|\vec{E}_1^x(t)\|$  peut conduire à une absorption des micro-ondes par des moments dipolaires électriques ce qui contribue à diminuer le facteur  $Q$  et à faire apparaître un indésirable réchauffement de l'échantillon. Rappelons que pour les champs composant une onde électromagnétique, l'intensité du champ électrique est beaucoup plus grande que celle du champ magnétique. Pour éviter ces effets, l'échantillon doit être placé au centre de la cavité là où  $\|\vec{B}_1^x(t)\|$  est maximal et  $\|\vec{E}_1^x(t)\|$  est quasiment nul (à cause des conditions aux limites), ceci en le plaçant par exemple dans un petit capillaire centré dans la cavité résonante (Figure I.14).



**Figure I.14:** Les lignes de champ de  $\vec{B}_1(t)$  et de  $\vec{E}_1(t)$  dans une cavité résonante rectangulaire [19].

### I.IV.3. La détection modulée du signal de RPE continue

Le champ de modulation est un champ magnétique sinusoïdal de la forme :  $\vec{B}_m = \|\vec{B}_m\| \cos(2\pi \nu_m + \varphi) \vec{e}_z$ . Il est généré au moyen d'une petite bobine dans laquelle passe un courant alternatif. En RPE continue la fréquence  $\nu_m$  du champ de modulation  $\vec{B}_m$  est généralement fixée à  $\nu_m = 100$  kHz ; en fait, elle est ajustable de quelques Hz à quelques dizaines de kHz selon les études envisagées. Le réglage du champ de modulation se fait donc seulement à travers deux paramètres, le module  $\|\vec{B}_m\|$  et la phase  $\varphi$  du champ de modulation  $\vec{B}_m$ .

Le principe de la détection modulée est le suivant. L'aimantation à l'équilibre d'un ensemble de spins  $\frac{1}{2}$  à température  $T$  et sous  $\vec{B}_0^z$  est donné approximativement, pour  $K_B T \gg g_e \mu_B \|\vec{B}_0^z\|$ , où  $K_B$  est la constante de Boltzmann, par :

$$\langle M_{eq}^z \rangle(T, \|\vec{B}_0^z\|) = M_0 = N_{spin} (g_e \mu_B)^2 \|\vec{B}_0^z\| \frac{1}{4 K_B T}$$

Donc si on passe suffisamment lentement, i.e. une période de modulation supérieure au temps de retour à l'équilibre  $T_{1e}$  à température  $T$  ( $T_{mod} \gg T_{1e}(T)$ ), d'une valeur du champ statique vu par les spins de  $\|\vec{B}_0^z\|$ , à la valeur  $\|\vec{B}_0^{z'}\| = \|\vec{B}_0^z\| + \|\vec{B}_m\|$ , où  $\|\vec{B}_m\|$

est l'amplitude du champ de modulation, alors la nouvelle aimantation à l'équilibre devient:

$$\langle M_{eq}^z \rangle(T, \|\vec{B}_0^z\|) = M'_0(T, \|\vec{B}_0^z\|) = N_{spin}(g_e \mu_B)^2 \|\vec{B}_0^z\| \frac{1}{4 K_B T}$$

soit donc :

$$M'_0 = M_0 + N_{spin}(g_e \mu_B)^2 \|\vec{B}_m\| \frac{1}{4 K_B T} = M_0 + c. \|\vec{B}_m\|$$

or la solution stationnaire des équations de Bloch montre que l'aimantation transverse  $M_{Stat.}^y$  en régime stationnaire de précession forcée est proportionnelle à  $M_0$  et à un facteur de forme de résonance RPE dépendant lui aussi fortement de  $\|\vec{B}_0^z\|$ , noté  $f(\|\vec{B}_0^z\|)$ . Donc en présence de modulation, le signal RPE associé au régime stationnaire, rendu lentement variable par la modulation  $\|\vec{B}_m\| \cos(2\pi \nu_m + \varphi)$ , sera de la forme:

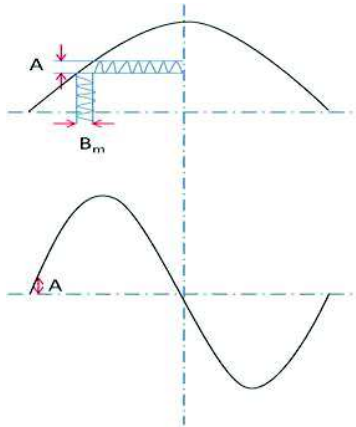
$$M_{Stat.}^y(T, \|\vec{B}_0^z(t)\|) = M'_0(T, \|\vec{B}_0^z(t)\|) \cdot f(\|\vec{B}_0^z(t)\|)$$

où  $f(\|\vec{B}_0^z\|)$  possède généralement l'allure d'une lorentzienne typique d'une courbe d'absorption. Par conséquent, à l'ordre le plus bas du développement limité en  $\|\vec{B}_m\|$ , on aura:

$$M_{Stat.}^y(T, \|\vec{B}_0^z(t)\|) = M_{Stat.}^y(T, \|\vec{B}_0^z\|) + \left( \frac{dM_{Stat.}^y}{d\|\vec{B}_0^z\|} \right) (T, \|\vec{B}_0^z\|) \times \|\vec{B}_m\| \cos(2\pi \nu_m + \varphi)$$

A l'aide d'une détection synchrone, il est alors possible d'extraire de  $M_{Stat.}^y(T, \|\vec{B}_0^z(t)\|)$  seulement le signal utile  $(dM_{Stat.}^y/d\|\vec{B}_0^z\|)$ , qui est le signal à haute fréquence, i.e. à  $\nu_m = 100$  kHz, en éliminant le bruit électronique basse fréquence et le signal CC (Courant Continu) de fréquence nulle ( $M_{Stat.}^y(T, \|\vec{B}_0^z\|)$ ), ce qui augmente considérablement le rapport signal sur bruit (S/B) de la mesure. On voit donc que le signal utile apparait, à cause de la modulation, comme la dérivée d'une courbe d'absorption standard  $dM_{Stat.}^y(T, \|\vec{B}_0^z\|)$  (Figure I.15).

Il faut toujours avoir une amplitude de modulation inférieure à la largeur de raie RPE intrinsèque car dans le cas où  $\|\vec{B}_m\|$  est plus grand que la largeur de la raie d'absorption RPE intrinsèque, on enregistre alors un signal RPE surmodulé et donc élargi et même déformé artificiellement par la modulation appliquée.



**Figure I.15:** Schéma décrivant l'effet de la modulation du champ statique sur l'allure de la résonance RPE: la Lorentzienne attendue devient une dérivée de Lorentzienne en champ  $B_0^z$ .

#### I.IV.4. Guide d'onde

Le guide d'ondes est un tube métallique rectangulaire reliant le pont micro-onde et la cavité résonante. Dans un guide d'onde, la propagation est limitée à des modes de propagation de fréquences bien définies comme les modes  $TE_{mn}$  et  $TM_{mn}$ . Les dimensions du guide d'onde doivent être ajustées pour chaque bande de fréquence donnée, relativement à la longueur d'onde de l'onde hyperfréquence.

#### I.IV.5. Electro-aimant

L'électro-aimant, est constitué de deux enroulements conducteurs (solénoïdes) qui génèrent le champ magnétique statique via la circulation d'un fort courant électrique. Au milieu de l'entrefer, le champ magnétique est quasi homogène, stable, facilement variable, et calibré. C'est dans cette zone de champ homogène que la cavité résonante est placée.

**CHAPITRE II: Etude de l'effet de l'anisotropie magnétique  
sur la cohérence des qubits de spins électroniques d'ions de  
transition  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  dans le ZnO monocristallin**

---



## II.I. Introduction

Dès 1982, le célèbre physicien Feynman [1] a formulé l'hypothèse qu'un ordinateur, dit quantique, traitant une information encodée sur les propriétés quantiques de ses constituants élémentaires, appelés bits quantiques d'information, serait plus performant pour simuler un phénomène quantique qu'un ordinateur, dit classique, traitant une information encodée sur les propriétés classiques de ses constituants élémentaires, appelés bits classiques (encodage binaire, 0 ou 1) [1]. De manière plus précise, l'encodage et le traitement de l'information dans un ordinateur quantique impliquent la préparation et la manipulation des coefficients complexes d'une superposition d'états quantiques. Cela suppose, en pratique, que l'expérimentateur puisse contrôler dans le temps l'hamiltonien décrivant l'évolution dynamique de l'ensemble des  $N$  bits quantiques ("qubits").

Pour un hamiltonien quelconque dépendant du temps, des phases dynamiques vont intervenir dans la superposition à travers les coefficients complexes d'états quantiques décrivant l'évolution de  $N$  qubits. Cela permet un encodage dit "dynamique" de l'information [2]. C'est de ce type de codage dynamique de l'information quantique dont il est question dans ce chapitre. Nous y présentons une première étude expérimentale par RPE impulsienne en bande X (10 GHz) (*K. Benzid et al., EPL. 104, 47005 (2013)*) [7] qui nous a permis de démontrer que deux qubits de spins électroniques dans le ZnO, l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S=5/2$ ) et l'ion  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ), qui ont respectivement une faible et une forte anisotropie uniaxiale selon l'axe  $c$  du cristal ZnO würtzite, ont respectivement un long ( $T_2(\text{Mn}^{2+}, 6 \text{ K}) = 178 \text{ } \mu\text{s}$ ) et un faible ( $T_2(\text{Co}^{2+}, 1.7 \text{ K}) = 9 \text{ } \mu\text{s}$ ) temps de cohérence quantique à basse température. Cette corrélation observée entre forte anisotropie magnétique et faible temps de cohérence quantique s'explique bien par l'influence des vibrations thermiques aléatoires du cristal sur le spin électronique. Cette dernière est attendue d'autant plus forte pour un spin  $S > 1/2$  que son anisotropie magnétique est forte, ce que nous avons confirmé par la mesure d'un retour à l'équilibre thermodynamique ( $T_1$ ) beaucoup plus rapide pour les spins des ions  $\text{Co}^{2+}$  ( $T_1(\text{Co}^{2+}, 1.7 \text{ K}) = 40 \text{ } \mu\text{s}$ ) que pour les ions  $\text{Mn}^{2+}$  ( $T_1(\text{Mn}^{2+}, 6 \text{ K}) = 35 \text{ ms}$ ). Nous avons également comparé le sur-amortissement des oscillations de Rabi de ces deux qubits. Les résultats de ces expériences de nutation cohérente des spins électroniques ont montré des temps

d'amortissement des oscillations de Rabi similaires, de l'ordre de  $T_R \cong 300$  ns. Nous avons interprété cette perte de cohérence de la phase dynamique des qubits de spins lors de leur manipulation cohérente comme résultant de la modification, par le rayonnement micro-onde, de l'intensité des couplages dipolaires existant entre qubits identiques manipulés à une même fréquence de résonance paramagnétique [16]. Dans ce type d'expérience, c'est donc la concentration en qubits de spins qui probablement domine le sur-amortissement observé, plutôt que l'anisotropie magnétique. A concentrations similaires, on attend donc des temps de sur-amortissement identiques.

Le chapitre II détaille cette première étude et il commence donc naturellement par la présentation de quelques notions générales concernant le traitement quantique de l'information. Il se poursuit avec une présentation générale des phénomènes microscopiques les plus fréquents pouvant conduire à la décohérence de spins électroniques d'impuretés présentes dans un environnement solide ayant peu de spins nucléaires non-nuls ( $^{67}\text{Zn}$  ;  $I=5/2$ , 4.1% abondance naturelle), comme l'oxyde de zinc étudié ici. Puis les hamiltoniens des spins électroniques des ions  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S=5/2$ ) et des ions  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ) présents dans le ZnO à titre d'impuretés résiduelles (présents en faible concentration : limite paramagnétique diluée) sont présentés, tels qu'obtenus à partir des simulations numériques des spectres de RPE mesurés expérimentalement sur nos échantillons de ZnO. Ensuite, les résultats expérimentaux obtenus par RPE impulsionnelle concernant la relaxation spin-réseau et la décohérence des spins électroniques des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  du cristal de ZnO sont présentés en détail, puis discutés à la lumière de théories existantes et d'études RPE précédemment publiées, notamment celle de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans le ZnO [8]. Enfin, l'étude par nutation cohérente en RPE impulsionnelle du sur-amortissement des oscillations de Rabi des spins électroniques des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  du cristal de ZnO est présentée. Des hypothèses sont formulées concernant son origine, qui sont supportées par une étude expérimentale supplémentaire de type ESEEM dans le cas des ions  $\text{Mn}^{2+}$ , et également par des études RPE précédemment rapportées, réalisées dans d'autres matrices solides [16]. Quelques stratégies possibles permettant de contourner ce problème dans la perspective du traitement quantique de l'information avec des qubits de spins dans le ZnO sont enfin suggérées.

## II.II. Généralités sur l'information quantique

### II.II.1. Information classique

La théorie de l'information classique repose sur le concept fondamental de Bit '*Binary Digit*', en anglais, qui est matérialisé par un système macroscopique à deux états classiques. Le bit est donc l'unité principale de calcul dans l'ordinateur classique. Il peut prendre deux valeurs possibles : le 0 et le 1 qui correspondent, dans le cas où ces états classiques sont codés électriquement, respectivement, à l'application d'une tension nulle ou d'une tension non-nulle sur un composant électronique (traitement dynamique électrique de l'information classique), ou dans le cas où ces états classiques sont codés magnétiquement, aux deux orientations opposées d'un micro-aimant (stockage magnétique de l'information classique). La théorie de l'information classique définit des encodages permettant de représenter tout autre élément d'information, l'alphabet par exemple, sous forme de bits. Le traitement de l'information correspond au traitement de l'ensemble de ces bits d'une façon automatisée via la machine.

### II.II.2. Information quantique

La théorie de l'information quantique repose sur l'entité quantique fondamentale appelée : Qubit 'Quantum Bit'. Le qubit est encodé sur deux états quantiques orthogonaux d'un système physique, qui sont notés  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  avec  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$  et  $i, j = \{0, 1\}$ . Mais contrairement au bit classique, qui est soit dans l'état 0 soit dans l'état 1, le qubit pourra se trouver dans un état dit "superposé" qui est une combinaison linéaire de ces états, du type,  $|\psi\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle$  tel que  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$  et où  $|\alpha|^2$  et  $|\beta|^2$  sont respectivement les probabilités de trouver le système physique dans l'état quantique  $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$  lors de la mesure de la projection de  $|\psi\rangle$  sur une base de calcul. Bloch a montré qu'un qubit dans un état donné peut être représenté géométriquement par les coordonnées sphériques  $r, \theta$ , et  $\varphi$  d'un vecteur représenté sur une sphère, appelée la sphère de Bloch [21]. Chaque point de cette sphère correspond à un état quantique possible du qubit. De ce point de vue, on peut dire que la sphère de Bloch contient une quantité infinie d'information classique. Le traitement quantique de l'information sur N qubits nécessite

donc de pouvoir manipuler des états quantiques à  $N$  qubits, qui sont des combinaisons linéaires d'états quantiques définis sur une base orthonormée d'un espace vectoriel de dimension  $2^N$ .

### II.II.3. Puissance de calcul

Pour résoudre un problème, un ordinateur suit des instructions bien précises appliquées électriquement qui aboutissent à une solution encodée disponible à la lecture après un temps de calcul donné. La liste de ces instructions est appelée l'algorithme de calcul. La vitesse de calcul dépend donc de l'algorithme utilisé pour résoudre un problème donné. Certains algorithmes sont rapides, comme par exemple ceux utilisés pour résoudre une opération de multiplication, d'autres sont lents, comme par exemple ceux utilisés pour résoudre un problème de factorisation. L'algorithme quantique de Shor [27] est l'un des plus impressionnant. Il repose sur un calcul matriciel qui correspond à appliquer une séquence de transformation unitaire à un état quantique d'entrée, et se termine par une mesure ou lecture. L'algorithme de Shor permet de factoriser un entier  $N$  en un temps dépendant de façon polynomiale de la taille de l'entier  $N$ , tandis qu'un algorithme classique requiert un temps exponentiel pour obtenir une solution à ce même problème de factorisation [28]. Considérons par exemple, un ordinateur quantique contenant un registre de 100 qubits, un nombre bien modeste en comparaison au nombre de transistors présents dans les ordinateurs actuels. Dans ce cas, le vecteur d'état du registre réside dans un espace d'Hilbert de dimension  $2^{100} \sim 10^{30}$ . Pour encoder cette information, un ordinateur classique aura besoin de  $\sim 10^{30}$  nombres complexes. Aucun ordinateur classique actuel n'a assez de mémoire pour venir à bout de cette tâche. De même, simuler une opération logique signifie calculer la rotation d'un vecteur dans un espace de dimension  $\sim 10^{30}$ . Encore une fois, aucun ordinateur classique n'a la capacité de réaliser cette opération. Considérons maintenant les ressources en temps nécessaire lors de l'initialisation (i.e. lors de préparation du registre dans un état produit tensoriel des 100 qubits). Sur un ordinateur classique, il est nécessaire de spécifier  $10^{30}$  coefficients. Si un milliard de ces coefficients sont entrés à la seconde, cette opération prendra plus de temps que l'âge de l'univers. Dans le cas d'un traitement quantique de l'information, on a besoin d'au plus  $n = 100$  opérations [29].

## **II.III. Portes logiques**

### **II.III.1. Porte logique classique**

Le traitement classique de l'information s'effectue au moyen de portes logiques classiques. Une porte logique classique est typiquement une opération qui agit sur un bit de sortie dont la valeur dépend des valeurs des bits d'entrée, n'ayant chacun que deux valeurs possibles (0 ou 1) [30]. Prenons l'exemple de la porte logique NAND. Cette porte reçoit les valeurs de deux bits (a, b) en entrée et produit en sortie un unique bit (c) qui donne la valeur 0 pour le cas où les deux bits a et b ont la valeur 1 [31]. En général, le traitement classique de l'information n'est pas réversible c'est-à-dire il est impossible de déterminer les bits d'entrée a et b, de la porte NAND par exemple, par la simple connaissance de l'état du bit de sortie c.

Une porte logique agissant sur un seul bit n'a que deux valeurs d'entrée possible (0 ou 1). De ce fait, il n'existe que :  $2^1 = 2$  opérations différentes à effectuer sur ce bit pour déterminer l'effet de la porte. De même pour deux bits, il existe quatre valeurs d'entrée possibles (00, 01, 10, et 11) à tester, (i.e.  $2^2 = 4$ ). En général, pour un registre de N bits, la machine doit effectuer  $M^N$  opérations pour exécuter un calcul portant sur N bits, M étant le nombre de valeurs d'entrée possibles pour un bit, ici 2, donc  $2^N$  valeurs d'entrée différentes du registre classique sont à évaluer pour déterminer l'action de la porte/algorithme sur le registre à N bits [31].

### **II.III.2. Porte logique quantique**

Le traitement quantique de l'information est réalisé via des opérations unitaires appelées portes logiques quantiques. Généralement, pour pouvoir réaliser un calcul quantique, nous devons passer par trois étapes :

1. Préparation de l'état initial :  $|\psi_0\rangle$
2. Calcul :  $|\psi_1\rangle = U|\psi_0\rangle$  où U est un opérateur unitaire.
3. Mesure de la projection sur une base de calcul.

L'étape cruciale est celle du calcul car nous devons manipuler les qubits, donc manipuler l'état à N qubits par l'intermédiaire d'un opérateur unitaire U (i.e. porte).  $|\psi_0\rangle$  et  $|\psi_1\rangle$  sont des combinaisons linéaires de la base de calcul. L'opérateur U est choisi selon le calcul à réaliser et donc c'est lui qui joue le rôle de l'algorithme quantique [29]. La porte logique quantique est une opération réversible car l'inverse d'un opérateur unitaire existe toujours ( $U^{-1} = U^\dagger$ ). A titre d'exemple, une simple opération unitaire est utile pour réaliser un calcul quantique, on décrit ci-dessous une porte logique à un seul qubit, la porte dite de **Hadamard**. La porte de Hadamard, à un qubit, est une opération logique largement utilisée en information quantique. Elle correspond à un cas particulier des matrices de rotation appliquées à un qubit, du type :

$$U_n(\theta) = \exp(-i n \cdot \sigma \frac{\theta}{2})$$

où n est la direction de l'axe de rotation et  $\sigma$  est un vecteur dont les composantes sont des matrices de Pauli.

L'opération de Hadamard peut s'écrire sous la forme :

$$H = -\frac{i}{\sqrt{2}} (\sigma_x + \sigma_z)$$

où H est une matrice unitaire de 2 dimensions. Cette opération peut s'exprimer aussi sous la forme matricielle :

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Ainsi, cette porte a pour effet de créer des superpositions d'états :

$$|0\rangle \xrightarrow{H} \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle \equiv |+\rangle$$

$$|1\rangle \xrightarrow{H} \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle \equiv |-\rangle$$

Des opérations unitaires plus complexes sont également nécessaires pour réaliser un calcul quantique. Celles-ci sont discutées dans des articles, notamment dans le contexte RPE, que le lecteur intéressé pourra consulter pour plus de détails [4], [5].

#### **II.IV. Généralités sur la décohérence des qubits**

Un des obstacles majeurs à la réalisation pratique d'un ordinateur quantique est la modification incontrôlée des phases quantiques encodant l'information, résultant des fluctuations aléatoires de l'environnement immédiat des qubits. Ces processus aléatoires sont appelés processus de décohérence quantique, et le temps caractéristique de perte de la phase quantique est appelé temps de décohérence (noté  $T_2$ ). Ce temps de décohérence  $T_2$  peut être mesuré en RPE impulsionnelle. Son interprétation théorique permet d'accéder à de nombreuses informations sur l'environnement local des spins électroniques, comme on le rappelle ci-dessous à travers une revue de quelques processus de décohérence importants et fréquemment rencontrés dans l'étude par RPE impulsionnelle de spins électroniques en matrice solide.

Les équations de Bloch décrivant la résonance paramagnétique distinguent deux types de processus de relaxation des spins électroniques, les processus dits de relaxation longitudinale, dont l'effet est décrit par  $T_1$ , et les processus dits de relaxation transversale, dont l'effet est décrit par  $T_2$ .

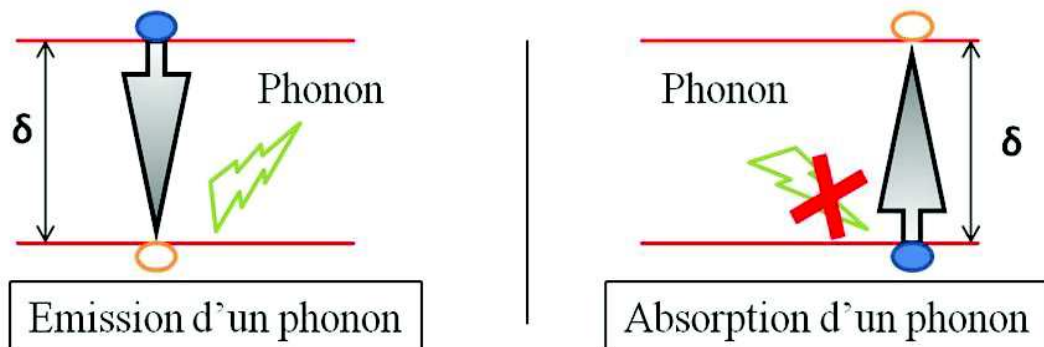
##### **II.IV.1. La relaxation longitudinale**

La relaxation longitudinale est associée à un processus de transfert d'énergie entre le spin électronique sondé et son environnement local. Dans les solides, il s'agira donc souvent d'une relaxation par échange d'énergie entre le spin électronique et le réseau cristallin [20], [32]. Dans les solides, l'agitation thermique est décrite par les phonons. Les phonons sont les quantas d'énergie associés aux vibrations des atomes du réseau cristallin autour de leurs positions d'équilibre. La relaxation longitudinale dans les solides sera donc souvent celle qui s'effectue par l'absorption ou/et l'émission d'un ou de plusieurs phonons par le spin électronique. Le phénomène de relaxation longitudinale

(spin-réseau dans les solides) peut résulter de l'action de plusieurs mécanismes microscopiques qui sont principalement ceux décrits ci-dessous :

#### II.IV.1.1. Processus direct

Le processus direct correspond à l'absorption ou l'émission d'un *seul* phonon par le système de spins (Figure II.16). Aux très basses températures (inférieures à 10 K), la relaxation longitudinale des spins électroniques est souvent dominée par ce processus qui correspond à une transition entre deux niveaux d'énergie du spin électronique accompagné par la création ou l'annihilation d'un phonon d'énergie égale à la différence d'énergie  $\delta$  entre les deux états de spin. Pour  $\delta \ll K_B T$ , où  $K_B$  est la constante de Boltzmann, ce qui est très souvent une condition réalisée en RPE en bande X, on montre que l'inverse du temps de relaxation longitudinale varie proportionnellement à la température  $T_1^{-1}(T) \propto T$  [20], [32], [33].



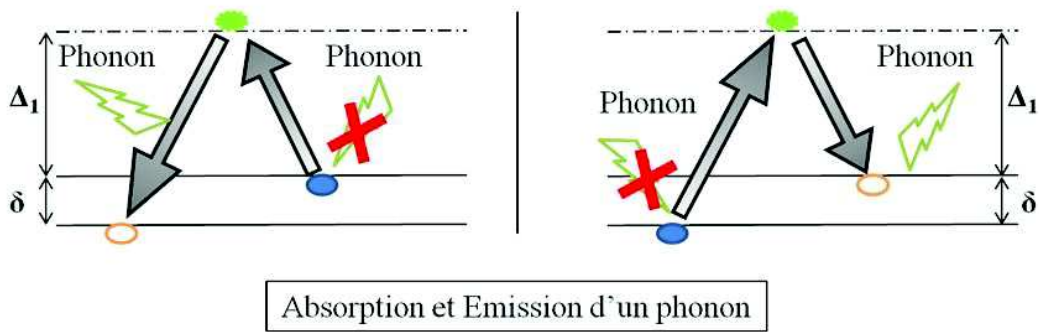
**Figure II.16:** Représentation schématique du processus direct de la relaxation longitudinale (premier ordre) faisant intervenir les deux sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental.

#### II.IV.1.2. Processus de Raman

Dans le processus de Raman, l'interaction des spins avec les phonons se traduit, comme pour le processus direct, par une transition entre deux niveaux d'énergie associés à deux états de spin différents, mais cette fois-ci, elle implique *deux* phonons d'énergie différente mais proche. La différence d'énergie entre les deux phonons doit alors être égale à la différence d'énergie  $\delta$  entre les deux états de spins impliqués dans la transition



pour satisfaire le principe de conservation de l'énergie. Tout se passe donc comme si les spins effectuaient deux transitions *virtuelles* successives impliquant un niveau relais virtuel. Une des deux transitions virtuelles peut correspondre à l'absorption d'un phonon d'énergie  $\Delta_1 + \delta$  et l'autre peut correspondre à l'émission d'un autre phonon d'énergie  $\Delta_1$  (figure II.17), mais on peut aussi avoir une des deux transitions virtuelles qui corresponde à l'absorption d'un phonon d'énergie  $\Delta_1$  et l'autre à l'émission d'un phonon d'énergie  $\Delta_1 + \delta$ . Généralement dans le processus de Raman, l'inverse du temps de relaxation varie en fonction de la température selon :  $T_1^{-1}(T) \propto T^7$  pour les doublets non de Kramers et  $T_1^{-1}(T) \propto T^9$  pour les doublets de Kramers [20], [33], [34]. Par ailleurs, dans certains cristaux, l'inverse du temps de relaxation longitudinale pourra prendre une forme exponentiellement activée à haute température dans le cas où deux phonons optiques, de haute énergie mais de valeurs proches, sont impliqués dans le processus Raman [8], [33].

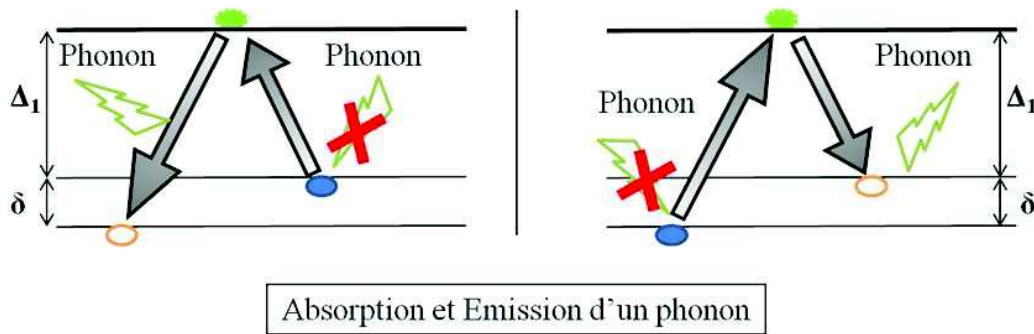


**Figure II.17** : Représentation schématisée du processus de décohérence par effet Raman (second ordre) faisant intervenir le premier niveau excité virtuel.

#### II.IV.1.3. Processus d'Orbach

Dans le processus d'Orbach, *deux* phonons sont également impliqués, mais cette fois-ci, il existe un état excité *réel* pour l'atome ou l'ion porteur du spin électronique. Les deux transitions successives du processus Orbach ressemblent donc à celle du processus Raman mais ici ce sont donc deux transitions réelles. Dans ce type de processus de relaxation longitudinal des spins électroniques, l'inverse du temps de relaxation longitudinale prendra également une forme exponentiellement activée avec la température:  $T_1^{-1} \propto \exp\left(-\frac{\Delta_1}{KT}\right)$  [20], [33], [34], l'énergie d'activation  $\Delta_1$  correspondant ici

à l'énergie de l'état excité de l'ion ou de l'atome porteur du spin électronique (Figure II.18).



**Figure II.18:** Représentation schématique du processus de décohérence d'Orbach (second ordre) faisant intervenir le premier niveau excité réel.

#### II.IV.2. La relaxation transverse

La relaxation transverse de l'aimantation est reliée à tous les processus impliquant un changement aléatoire de la fréquence de précession des spins électroniques observés. Ce changement de fréquence de précession peut être dû, bien sûr, aux processus d'échange d'énergie du spin avec l'environnement qui induisent des transitions entre états de spins, car ceux-ci stoppent brutalement la précession du spin. Donc les processus " $T_1$ " contribuent évidemment aux processus " $T_2$ ". Par ailleurs, ce changement de fréquence de précession peut également être dû aux fluctuations du champ magnétique local total vu par le spin observé en RPE. Ce champ local est susceptible d'évoluer dans le temps à cause des processus de diffusion impliquant principalement les couplages avec les spins de l'environnement. Il y a donc principalement le processus de diffusion spectrale nucléaire (temps caractéristique de ce processus " $T_{NSD}$ ") et le processus de diffusion instantanée (temps caractéristique de ce processus " $T_{ID}$ "), qui contribuent à ce deuxième type de changement de fréquence de précession fréquemment observé en RPE impuls ionnelle sur des spins électroniques en matrice solide [8], [35]. En général, la modélisation de la décroissance de l'écho de spin électronique pourra donc faire intervenir le produit des fonctions de relaxation de l'écho de spin associées à ces divers

processus de type "T<sub>2</sub>" d'origines différentes, et donc considérés comme indépendants. Elle sera du type [7], [8], [36] :

$$A_{\text{écho}}(2\tau) = A_0 \exp\left(-2\tau/T_m\right) \cdot \exp(-2\tau/T_{\text{NSD}})^3$$

avec [8], [20], [35] :

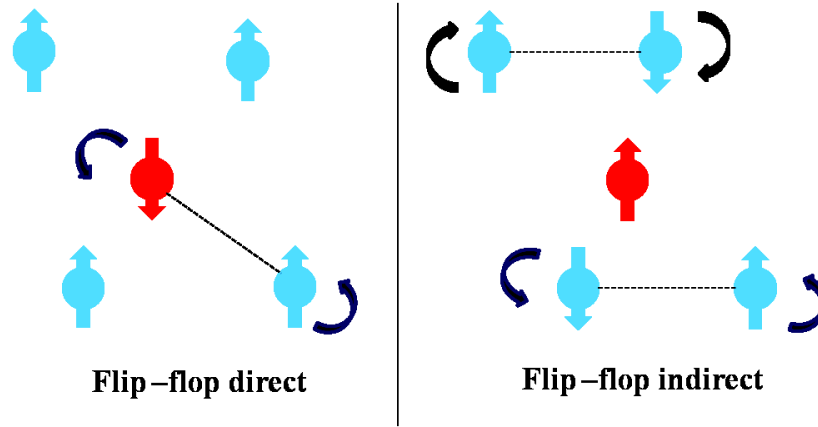
$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{\text{ID}}}$$

où T<sub>m</sub> est appelé le temps de mémoire,

Précisons ici que le processus de diffusion nucléaire spectrale repose sur le couplage des spins électroniques avec les spins nucléaires des atomes de leurs voisinages respectifs (via des interactions dipolaires électron-noyau, hyperfines, ou superhyperfines), ces spins nucléaires étant eux-mêmes couplés entre eux par des interactions magnétiques, généralement de type dipolaires [20]. Ce processus de diffusion nucléaire spectrale introduit généralement un amortissement non-exponentiel de l'amplitude de l'écho mesuré à 2τ dans la séquence de Hahn (voir chapitre I, §. III. 1).

En général, le processus de la diffusion spectrale repose sur les fluctuations engendrées par la modification au niveau du champ local d'un système de spins (nucléaires ou électroniques), les micro-ondes n'excitent que les spins ayant une fréquence de résonance très proche de la fréquence des micro-ondes, ce qui veut dire que les spins ayant une fréquence de résonance un peu loin de la fréquence des micro-ondes ne seront pas excités. Ce dernier groupe de spins non excités vont donc modifier le champ local ressenti par les spins excités. Cette modification du champ local provoque un léger changement au niveau des fréquences de résonance des spins excité et non-excités à la fois [20], [37], [38]. Ce processus provoque un transfert d'une partie de l'aimantation des spins excités hors la zone ou la bande de détection, et simultanément, une partie de l'aimantation de spins non excités vers la zone de détection c'est ce qu'on appelle en anglais le flip-flop (voir figure II.19). Dans notre cas, nous n'avons pas attendu voir un considérable effet de la diffusion spectrale nucléaire car l'oxyde de Zinc peut

avoir qu'une très faible quantité de spins nucléaires du  $^{67}\text{Zn}$  ( $I=5/2$ , 4.1% abondance naturelle).



**Figure II.19** : Représentation schématique de la diffusion spectrale (Flip-Flop) due à la dynamique de spins pour un effet direct sur les spins les plus proches voisins et pour un effet indirect à travers les plus proches voisins.

Précisons également que le processus de diffusion instantanée repose sur deux effets, d'une part le couplage des spins électroniques entre eux, généralement via des interactions dipolaires ou d'échange, et d'autre part, leur manipulation cohérente par des impulsions micro-ondes [20]. Ce processus de diffusion instantanée peut devenir négligeable dans le cas d'échantillons paramagnétiques très dilués en spins, caractérisés par des distances entre centres paramagnétiques typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nm, distances auxquelles les couplages dipolaires deviennent négligeables. Ce processus de diffusion instantanée dépend également de la durée  $tp_2$  du deuxième pulse de la séquence de Hahn. Cette dépendance de  $T_{ID}$  en fonction de  $tp_2$  [8], [20] est donnée, dans le cas d'une excitation complète de la raie RPE par:

$$\frac{1}{T_{ID}} = \frac{\pi g^2 \mu_B^2 \mu_0 C}{h 9 \sqrt{3}} \sin^2 \left( \Omega_R tp_2 / 2 \right)$$

où  $tp_2$  est la durée du second pulse micro-onde de la séquence de l'écho de Hahn,  $\Omega_R$  est la pulsation de Rabi, et  $C$  est la concentration volumique en spins (en  $\text{m}^{-3}$ ).

Il faut qu'on note ici que cette interaction n'est pas négligeable, et particulièrement dans le cas des échantillons paramagnétiques ayant par exemple une concentration de l'ordre de  $10^{19}$  spin/cm<sup>3</sup> qui correspond à une distance de quelques dizaines d'nanomètres [20]. Dans ce cas, les spins ayant une fréquence de résonance proche de la fréquence des micro-ondes vont s'écarter de leurs positions initiales ce qui conduit ainsi à une modification du champ local des spins voisins ayant une fréquence de résonance un peu loin de la fréquence des micro-ondes. En général, la distribution spatiale des spins dans un échantillon paramagnétique est aléatoire ce qui fait que la modification au niveau du champ local sera différente d'un groupe de spins à l'autre car les longueurs et les orientations des vecteurs joignant des paires de spins ne sont pas similaires. Il en résulte donc que les spins ayant une fréquence de résonance avant l'excitation peuvent avoir une autre fréquence de résonance après l'excitation micro-onde. Ce processus provoque donc des fluctuations aléatoires autour des spins excités en contribuant à une diminution du temps de mémoire.

## II.V. Qubits de métaux de transition dans ZnO

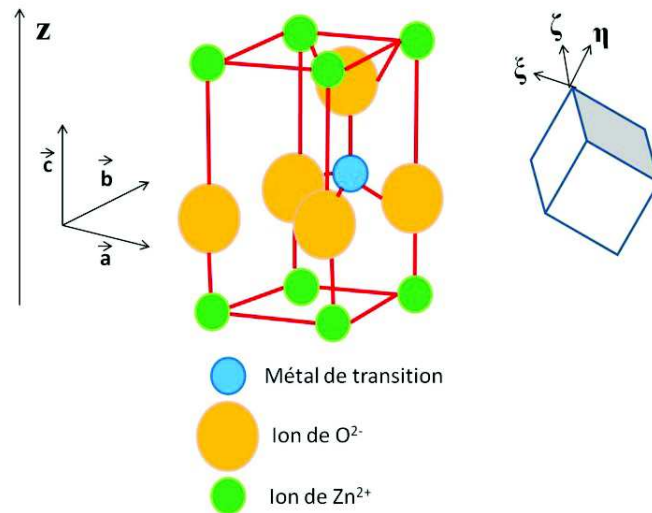
Un obstacle majeur pour l'implémentation des ordinateurs quantiques est la *décohérence*, comme on l'a vu ci-dessus. Les qubits doivent donc être placés dans un environnement tel que leur comportement sera le plus cohérent possible pendant toute la durée de leur manipulation associée au processus du calcul quantique [36], [39]. L'implantation des ions paramagnétiques dans des matrices diamagnétiques a été suggérée comme stratégie possible de fabrication de qubits de spins électroniques par de nombreux auteurs [8], [32], [36], [39]. L'Oxyde de Zinc (ZnO), notre échantillon, est un oxyde semi-conducteur avec un grand gap direct, cristallisé dans la structure wurtzite. L'ensemble de ses propriétés magnétiques, optiques, et électriques font de lui un environnement adéquat pour y étudier des qubits de spins de métaux de transition. Une difficulté, mais qui reste mineure, susceptible d'altérer la cohérence des qubits des métaux de transition dans le ZnO est la présence de l'isotope du Zinc <sup>67</sup>Zn (4% d'abondance naturelle) qui possède un spin nucléaire  $I$  non nul valant  $I = 5/2$ . Celui-ci pourra donc être une source de décohérence, mais faible, via l'effet de diffusion nucléaire spectrale, discutée plus haut, intervenant à cause des couplages magnétiques entre les spins

électroniques des ions de métaux de transition (qubits) et les spins nucléaires fluctuants de ces atomes de  $^{67}\text{Zn}$ . La première étude de qubits de spins d'ions de transition dans le ZnO a été publiée en 2008 par J. Tribollet et al. [8] Cette première étude par spectroscopie de RPE impulsionnelle du ZnO a permis de montrer que les spins d'impuretés résiduelles d'ions de  $\text{Fe}^{3+}$  (qubits) dans le ZnO massif peuvent avoir un très long temps de cohérence  $T_2$  intrinsèque, de l'ordre de quelques millisecondes à basse température ( $T=6\text{ K}$ ), dès lors que les processus de diffusion spectrale nucléaire et instantanée ont été supprimés [8]. Il a également été rapporté plus récemment dans une autre étude en RPE impulsionnelle [36], que l'insertion de qubits d'ions de Manganèse ( $S=I=5/2$ ) dans des nano-cristaux de ZnO ayant un diamètre de quelques nanomètres et recouverts de couches organiques constituées d'atomes d'hydrogène ayant des spins nucléaires non-nuls ( $I=1/2$ ), donne lieu à un très court temps de cohérence du spin électronique de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  dans ces nanoparticules de ZnO, de l'ordre d'une microseconde à basse température ( $T_2(4\text{ K}) = 0.9\text{ }\mu\text{s}$ ) [36]. Dans un tel échantillon, le rapport Surface/Volume n'était pas négligeable ce qui fait que les qubits de spins d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ , présents dans ces nanoparticules de ZnO, étaient proches des surfaces et donc sensibles aux nombreuses interactions dipolaires qu'ils peuvent avoir avec les spins nucléaires des protons des ligands présents au niveau de la surface. Cela conduit bien sûr à la décohérence très rapide, via une forte diffusion nucléaire spectrale, des qubits de spins des ions de  $\text{Mn}^{2+}$  dans ces nanoparticules de ZnO.

## II.VI. Spécification de l'expérience

Dans le but de chercher des nouveaux qubits de métaux de transition dans la matrice d'Oxyde de Zinc, nous avons donc étudié un échantillon massif de ZnO monocristallin possédant des traces d'ions de Manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ) et de Cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) en quantités suffisantes pour être observés en spectroscopie RPE. Ce cristal de ZnO würtzite a été élaboré par la méthode de Bridgman. Chaque ion  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ , substitué à un ion  $\text{Zn}^{2+}$  dans la matrice de ZnO, est situé au centre d'un tétraèdre de quatre ions d'Oxygène  $\text{O}^{2-}$  (Figure II.20). Pendant l'expérience, l'échantillon ( $2\times 4\times 0.5\text{ mm}^3$ ) a été orienté de telle sorte que le champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  soit parallèle à l'axe  $c$  du cristal würtzite de ZnO car c'est l'orientation pour laquelle les états propres de l'Hamiltonien de spin

électronique sont facilement identifiés, ils sont alors du type  $|S, M_{sz}\rangle$ , avec  $z//c//B_{0z}$ , et le spectre RPE est également simplifié (transitions RPE bien identifiées) dans cette configuration.



**Figure II.20** : Cellule élémentaire de la structure wurtzite du ZnO monocristallin.

Dans la suite de ce chapitre, on présente tout d'abord l'étude par spectroscopie RPE continue à température ambiante qui nous a permis de déterminer les paramètres de l'hamiltonien de spin des ions de transition présents dans ce monocristal de ZnO. Puis, nous présentons l'étude par spectroscopie RPE pulsée à basse température qui nous a permis d'étudier la cohérence quantique de chacun des deux types d'ions de transition dans ZnO. Les deux études ont été effectuées en bande X ( $\sim 9.5$  GHz) avec un spectromètre Bruker ELEXSYS 580. Un cryostat CF 935 Oxford à flux d'hélium, compatible avec les résonateurs RPE bande X de Bruker, qui nous a permis également de réaliser des études à diverses températures, comprises entre 4 K et 300 K, voire même à 1.7 K quand cela été nécessaire, en pompant avec une pompe auxiliaire sur le bain d'hélium liquide.

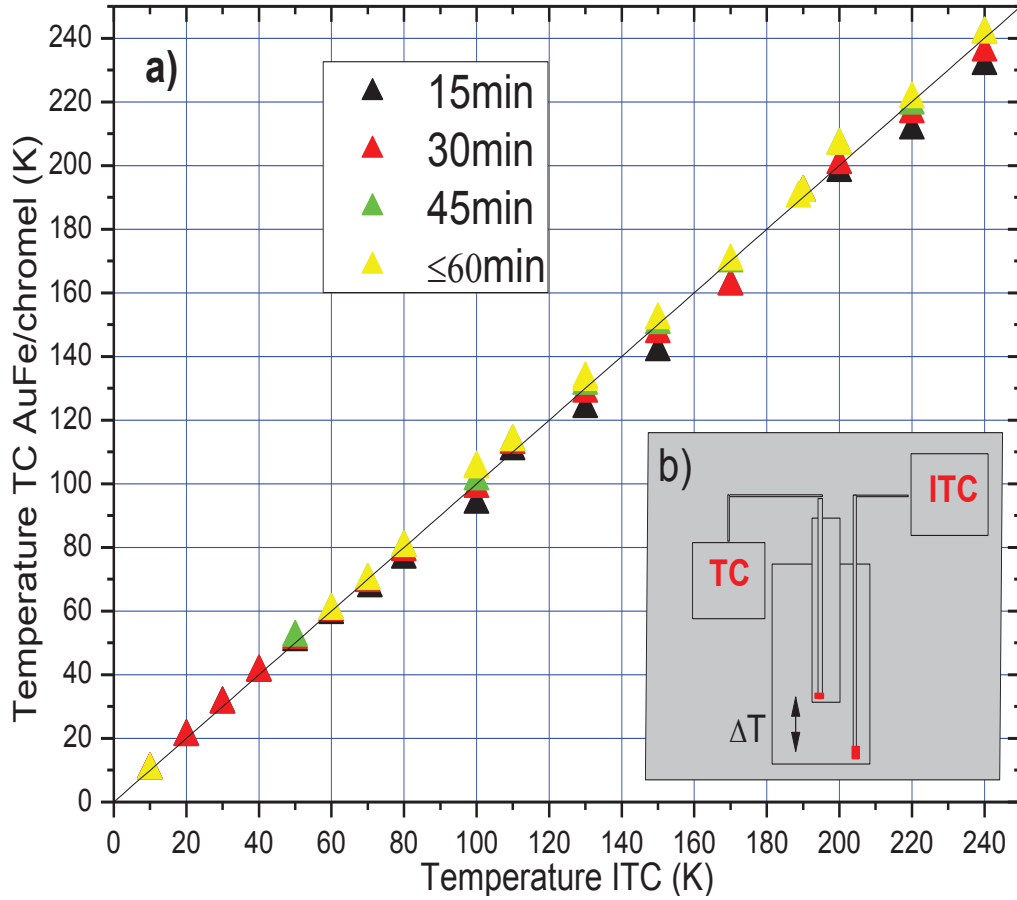
Dans le but de déterminer la température exacte de l'échantillon, nous avons effectué une expérience de calibration consistant à mesurer simultanément, d'une part la température au niveau de la position de l'échantillon via un thermocouple TC

AuFe/Chromel introduit dans le porte échantillon, et d'autre part la température donnée par le thermocouple ITC associé au cryostat CF 935 Oxford qui lui se trouve tout en bas de ce dernier (voir Figure II.21). Cette étude nous a permis d'estimer le temps de thermalisation entre le bas du cryostat et le bas de la cavité résonante.

On peut distinguer trois durées de thermalisation selon la température, en partant de  $T = 10$  K et en remontant en température progressivement en chauffant en mode de régulation automatique :

- Pour  $T$  dans l'intervalle  $[10, 80$  K], il suffit d'attendre environ 15 minutes pour atteindre l'équilibre en température ( $\Delta T = 0$  K).
- Pour  $T$  dans l'intervalle  $[80, 150$  K], 15 minutes n'est plus une durée suffisante, et une durée de 30 minutes devient nécessaire pour la thermalisation ( $\Delta T = 0$  K).
- Pour  $T$  dans l'intervalle  $[150, 250$  K], une durée dépassant 45 minutes est nécessaire pour réaliser la thermalisation ( $\Delta T = 0$  K) car le gradient de température est considérable entre les deux positions (à cause des variations importantes de la pression de l'hélium gazeux entre la position de l'échantillon et le bas du cryostat, là où le chauffage s'effectue à l'aide d'une résistance chauffante).





**Figure II.21: a)** Mesure du temps de thermalisation nécessaire pour que la température mesurée soit la même entre le bas du cryostat et la position de l'échantillon dans la cavité RPE. On démarre à 10 K et on réchauffe. **b)** Description schématique de l'expérience.

Cette calibration est nécessaire si l'on veut étudier la relaxation des spins électroniques en fonction de la température.

## II.VII. Résultats expérimentaux

### II.VII.1. Hamiltonien de spin des ions $Mn^{2+}$ et $Co^{2+}$ dans le ZnO

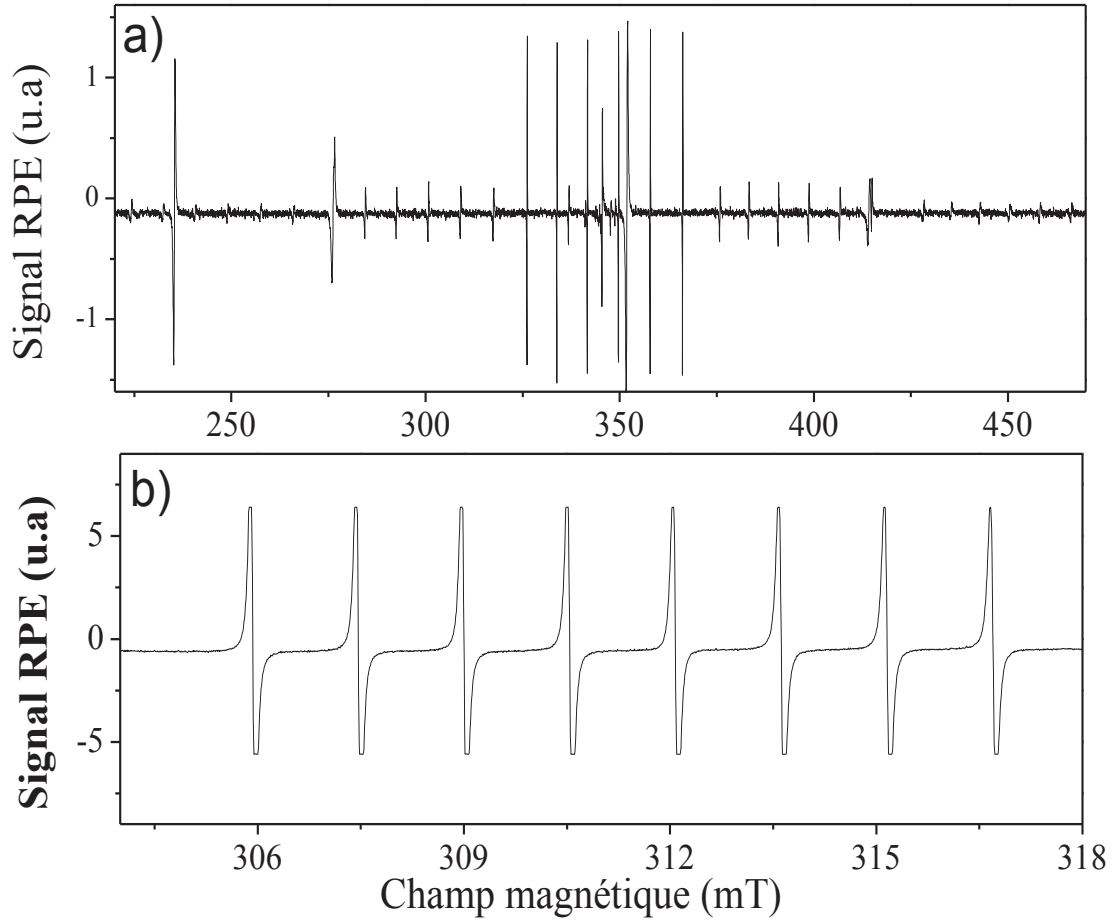
L'Hamiltonien de spin électronique qui décrit ces deux ions de transitions est l'hamiltonien approprié à la symétrie uniaxiale de ces ions de transition dans des sites trigonaux dans le ZnO würtzite [40]. Il est constitué de trois termes ayant des paramètres

magnétiques de valeurs différentes pour les deux ions. Cet Hamiltonien de spin est du type :

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \bar{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \bar{A} \cdot \hat{I} + D \cdot S_z^2 + \frac{a}{6} \left[ S_\xi^4 + S_\eta^4 + S_\zeta^4 - \frac{1}{5} (S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)) \right]$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.  $\bar{g}$  est le facteur de Landé, dans le cas des ions de  $\text{Co}^{2+}$  dans le ZnO,  $\bar{g}$  est matriciel, qui fait que le terme de Zeeman s'écrit donc pour cet ion comme suivant :  $\mu_B (g_{\parallel} B_z \cdot S_z + g_{\perp} B_x \cdot S_x + g_{\perp} B_y \cdot S_y)$  [41] alors que pour le cas des ions de  $\text{Mn}^{2+}$  dans le ZnO, le facteur  $g$  est isotrope.  $\bar{A}$  est le tenseur hyperfin, dans notre cas pour les deux ions de transition  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  est isotrope.  $D$  et  $a$ , sont les paramètres décrivant l'éclatement en champ nul (ZFS : Zero Field Splitting en anglais) de ces deux ions de transition dans le ZnO. Le  $D$  est un scalaire alors que  $a$  est le paramètre cubique du quatrième ordre de l'éclatement en champ magnétique nul. Le paramètre cubique  $a$  est très faible devant  $D$  pour  $\text{Mn}^{2+}$  qu'on a négligé dans la figure II.24.a [43], [44].  $\xi$ ,  $\eta$ , et  $\zeta$  sont les axes du champ électrique cubique et  $z$  est l'axe trigonal [42].

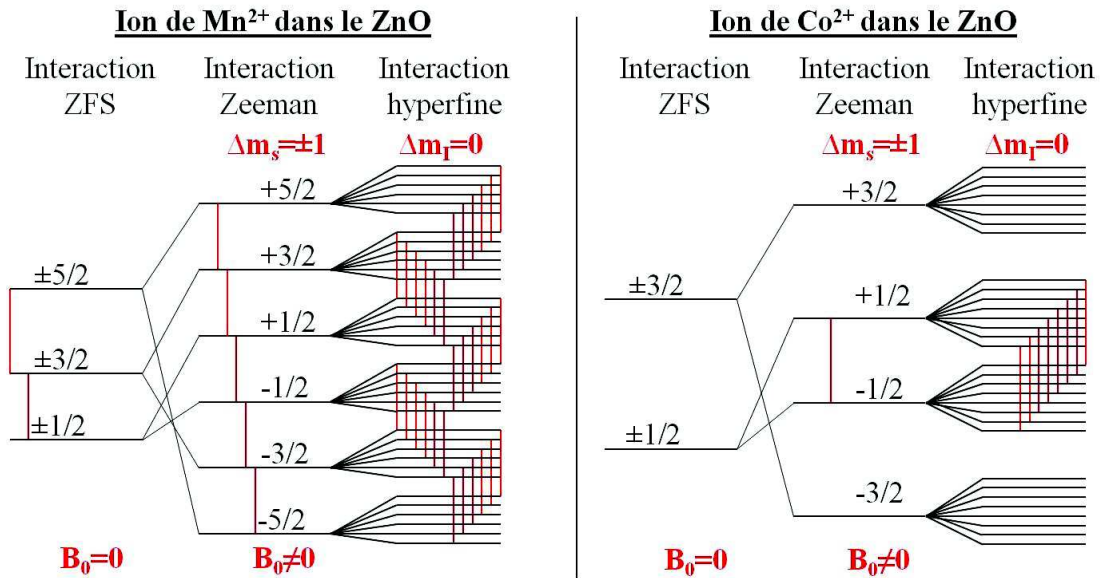
Le premier terme de cet Hamiltonien correspond à l'interaction d'un spin électronique  $\hat{S}$  d'un ion donné, soit de  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S=5/2$ ) soit de  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ), avec le champ magnétique  $\vec{B}_0$  appliqué, il est appelé Hamiltonien de Zeeman. Le deuxième terme correspond à l'interaction hyperfine entre le spin électronique  $\hat{S}$  d'un ion avec le spin nucléaire  $\hat{I}$  de ce même ion,  $\text{Mn}^{2+}$  ( $I=5/2$ ) et  $\text{Co}^{2+}$  ( $I=7/2$ ). Les derniers termes correspondent à l'éclatement en champ nul (ZFS) décrivant l'interaction entre les spins électroniques d'un même ion.



**Figure II.22** : Spectre de RPE continue du : **a)**  $\text{Mn}^{2+}$  à  $T=297\text{ K}$ ,  $\nu_{\text{mo}}=9705\text{ MHz}$ , et **b)**  $\text{Co}^{2+}$  à  $T=4\text{ K}$ ,  $\nu_{\text{mo}}=9755\text{ MHz}$ , pour  $\mathbf{B}_0$  parallèle à l'axe  $\mathbf{c}$  de ZnO (würtzite) et pour une amplitude de modulation de 1 G et une puissance M-O de 2 mW.

Les spectres RPE présentés sur les figure II.22 ont été obtenus par spectroscopie de RPE continue, à l'ambiante pour les ions de  $\text{Mn}^{2+}$  (Figure II.22.a), et à  $T=4\text{ K}$  pour les ions de  $\text{Co}^{2+}$  (Figure II.22.b). Pour ces deux spectres RPE, le champ magnétique statique a été appliqué le long de l'axe  $\mathbf{c}$  du cristal de ZnO würtzite (Figure II.20). Le spectre RPE d'un ion  $\text{Mn}^{2+}$  est alors constitué dans ce cas de toutes les raies permises par la règle de sélection ( $\Delta m_s = \pm 1$  et  $\Delta m_l = 0$ ) (voir Figure II.23), c'est à dire de cinq transitions électroniques, chacune d'elle s'éclatant en six transitions hyperfines, soit un total de 30 raies RPE pour l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ . A noter que dans la figure II.22, nous constatons d'autres raies RPE qui correspondent à des impuretés existant souvent dans ZnO. Nous allons voir

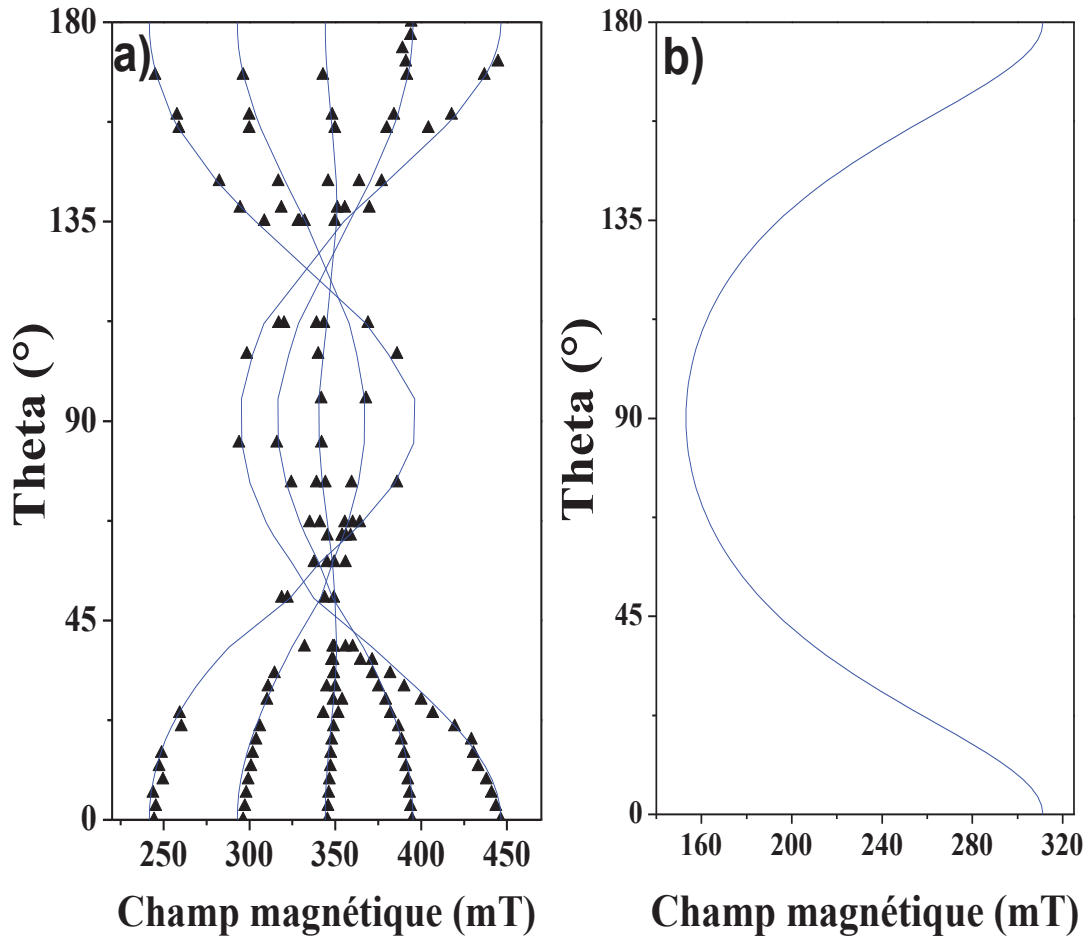
en détail dans le chapitre III la nature de ces impuretés. A l'ambiante, le spectre du Cobalt n'a pas été observé, nécessitant donc de descendre à basse température (4 K) pour l'enregistrer. Le spectre RPE du spin de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans cette même configuration (champ  $\vec{B}_0 // \vec{c}$ , l'axe du ZnO) présente une seule transition électronique observable en bande X, la transition entre  $m_s = 1/2$  et  $m_s = -1/2$ ) car le spin de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  possède un terme de ZFS important [41],  $D = 2.76 \text{ cm}^{-1} = 82743 \text{ MHz}$ , qui est supérieur à la largeur spectrale accessible avec le spectromètre RPE en bande X  $\{0 \rightarrow 0.3 \text{ cm}^{-1}\}$  qui correspond en MHz  $\{0 \rightarrow 8994 \text{ MHz}\}$ . Les transitions entre  $m_s = \pm 1/2$  et  $m_s = \pm 3/2$  ne sont donc pas observables en bande X, mais l'ont été dans d'autres expériences de RPE réalisées précédemment sur du ZnO dopé de Cobalt et à haute fréquence micro-onde [41]. La transition ( $m_s = 1/2$  et  $m_s = -1/2$ ) observée ici en bande X, car ne dépendant pas du ZFS mais seulement du couplage Zeeman, est cependant elle-même éclatée en 8 raies RPE par le couplage hyperfin ( $I=7/2$  pour  $\text{Co}^{2+}$ ).



**Figure II.23:** Diagramme d'énergie des deux ions de transition  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  dans le ZnO monocristallin (les traits rouges schématisent que les transitions RPE observables en bande X).

Nous avons également enregistré des spectres de RPE continue en fonction de l'angle  $\theta$  entre le champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  et l'axe  $c$  du cristal de ZnO würtzite. La figure

II.24.a présente cette étude dans le cas des ions  $\text{Mn}^{2+}$  ainsi que la simulation numérique de cette expérience, obtenue sous EasySpin de S. Stoll [23]. Les points expérimentaux correspondent aux centres de chaque paquet de six transitions hyperfines (triangles noirs). Notons que cela revient ici à faire comme si les ions manganèses n'avaient pas de spins nucléaires dans un souci de simplification et de clarté de la figure 24.a. On ne décrit pas non-plus les transitions interdites qui peuvent également apparaître à angle non nul. La simulation numérique de ces points expérimentaux a été effectuée en utilisant  $g = 2.0029$  et  $|D| = 232 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} = 695.5 \text{ MHz}$ . Nous avons également déterminé la constante de couplage hyperfin qui vaut dans la configuration où  $\vec{B}_0 // \vec{c}$ ,  $|A| = 72 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} = 215.8 \text{ MHz}$ . Les paramètres de l'Hamiltonien des ions  $\text{Mn}^{2+}$  que nous avons trouvé sont en très bon accord avec ceux rapportés précédemment dans la littérature [43], [44]. Pour les ions  $\text{Co}^{2+}$ , nous avons simplement simulé numériquement la variation de la position en champ magnétique de la raie RPE associée à la transition entre  $m_s = 1/2$  et  $m_s = -1/2$  en fonction de l'angle  $\theta$  entre  $\vec{B}_0$  et  $\vec{c}$ , sans tenir compte du spin nucléaire, toujours pour plus de clarté sur la figure. Il est, en effet, impossible de tourner l'échantillon à 4K pour obtenir les spectres RPE en fonction de  $\theta$  pour le  $\text{Co}^{2+}$ , du moins avec l'équipement RPE/cryogénie dont nous disposons (Figure II.24.b). La simulation a aussi été effectuée à l'aide du logiciel EasySpin en utilisant une matrice  $\bar{g}$  avec des composantes diagonales de la matrice  $\bar{g}$  données par:  $g_{//} = 2.24$  [7], [41] selon l'axe  $\vec{c}$ , et  $g_{\perp} = 4.55$  [41] dans les deux autres directions orthogonales à  $\vec{c}$  avec un spin effectif  $S_{\text{eff}}=1/2$ . Dans cette étude, nous avons aussi pu déterminer la constante hyperfine parallèle  $|A_{//}| = 14.95 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} = 41.9 \text{ MHz}$  de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , toujours en bon accord avec les valeurs données dans la littérature [41].



**Figure II.24 :** Etude de la variation du champ de résonance en fonction de l'angle  $\theta$  entre  $\mathbf{B}_0$  et l'axe  $\mathbf{c}$  du cristal de ZnO pour : **a)** les ions  $\text{Mn}^{2+}$  à  $T=297$  K,  $\nu_{\text{mo}} = 9784 \pm 4$  MHz, une amplitude de modulation de 1 G, et une puissance M-O de 2 mW (triangles noirs), avec la simulation (lignes bleues) obtenue à l'aide d'EasySpin. **b)** les ions  $\text{Co}^{2+}$ , telle qu'obtenue avec la simulation EasySpin (ligne bleue) pour un  $S_{\text{eff}}=1/2$ .

### II.VII.2. Processus de Décohérence

Nous examinons ici les propriétés dynamiques et de décohérence des spins des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et de  $\text{Co}^{2+}$  au moyen d'expériences de spectroscopie RPE pulsée. Nous avons choisi la transition électronique entre  $m_s = 1/2$  et  $m_s = -1/2$  pour les deux ions. Plus précisément, nous avons fait les mesures de décohérence des qubits d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  pour la transition hyperfine située à  $B_0 = 328$  mT pour une fréquence micro-onde  $\nu_{\text{mo}} = 9736$  MHz (Figure II.22.a) et celles des qubits d'ions  $\text{Co}^{2+}$  pour la transition hyperfine

située à  $B_0 = 312 \text{ mT}$  pour une fréquence micro-onde  $\nu_{\text{mo}} = 9775 \text{ MHz}$  (Figure II.22.b). Le choix de la transition RPE hyperfine entre  $m_s = 1/2$  et  $m_s = -1/2$  résulte de l'absence d'effets de l'éclatement en champ nul (ZFS) sur la fréquence de résonance RPE de cette transition, au premier ordre tout au moins [43], [44] (voir Figure II.24). De surcroît, cette transition RPE est suffisamment bien isolée spectralement pour éviter d'exciter simultanément d'autres impuretés éventuelles du ZnO ayant une fréquence de résonance proche de celles-ci (voir Figure II.22).

### II.VII.2.1. Relaxation des spins des ions $\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Co}^{2+}$ dans ZnO

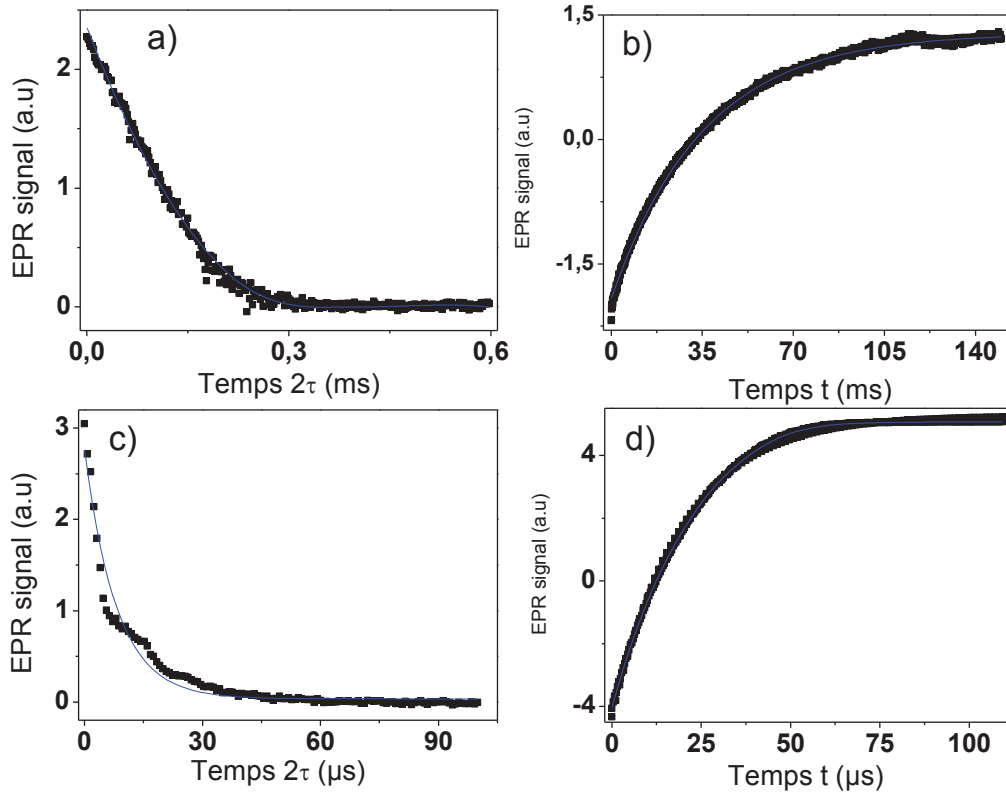
La première étude que nous avons réalisée correspond aux mesures du temps de mémoire  $T_m$  et du temps de la relaxation spin-réseau  $T_1$  des spins des deux ions de transition à basse température, en appliquant respectivement, une séquence de deux pulses appelée la séquence de Hahn ( $\frac{\pi}{2} \rightarrow \tau \rightarrow \pi \rightarrow \tau \rightarrow \text{écho}$ ) où  $\tau$  est variable, et une séquence de trois pulses appelée la séquence d'inversion-récupération ( $\pi \rightarrow t \rightarrow \frac{\pi}{2} \rightarrow \tau \rightarrow \pi \rightarrow \tau \rightarrow \text{écho}$ ) où  $t$  est variable. On enregistre la variation de l'amplitude de l'écho de spin en fonction de  $2\tau$  pour le temps de mémoire  $T_m$  et en fonction de  $t$  pour le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ . La figure II.25 montre des exemples de mesures des temps de relaxation pour les ions  $\text{Mn}^{2+}$  à 6 K et pour les ions  $\text{Co}^{2+}$  à 1.7 K. Afin d'extraire les temps de relaxation des deux ions, les données ont été simulées par l'équation :

$$M_x(2\tau) = A \cdot e^{-\frac{2\tau}{T_m}}$$

pour l'écho de Hahn (mesure de  $T_m$ ) et par l'équation :

$$M_z = A \cdot \left(1 - 2 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}}\right)$$

pour l'inversion-récupération (mesure de  $T_1$ ).



**Figure II.25:** Mesure des temps de relaxation des spins d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  à  $T = 6 \text{ K}$ ,  $\nu_{\text{mo}} = 9736 \text{ MHz}$ , Temps de répétition (SRT) de 80 ms, Atténuation M-O (HPA) de 12 dB **a)** décroissance de l'écho ( $T_m$ ), séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, et **b)** l'inversion-récupération ( $T_1$ ), séquence : 32 ns-t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho. Mesure des temps de relaxations des spins d'ions  $\text{Co}^{2+}$  à  $T = 1.7 \text{ K}$ ,  $\nu_{\text{mo}} = 9790 \text{ MHz}$ , temps de répétition (SRT) de 5 ms, Atténuation M-O (HPA) de 12 dB **c)** décroissance de l'écho ( $T_m$ ), séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho **d)** l'inversion -récupération ( $T_1$ ), séquence : 32 ns-t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho avec les simulations (les lignes bleues).

Nous avons trouvé que pour les spins des ions  $\text{Mn}^{2+}$  à  $T = 6 \text{ K}$  le temps de mémoire est  $T_m = 178 \pm 4 \mu\text{s}$ , et le temps de relaxation spin-réseau  $T_1 = 35 \pm 0,1 \text{ ms}$ . Pour les spins des ions  $\text{Co}^{2+}$  à très basse température  $T = 1.7 \text{ K}$ , le temps de mémoire vaut  $T_m = 9 \pm 0.3 \mu\text{s}$  et celui de la relaxation longitudinale vaut  $T_1 = 40 \pm 0.1 \mu\text{s}$ . Il est très important de noter que les deux temps de relaxation des qubits d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  trouvés ici dans le monocristal de ZnO sont plus longs que ceux trouvés précédemment pour des ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans des nano-cristaux de ZnO recouverts par des ligands organiques contenant de nombreux atomes d'hydrogène [36]. Dans ce dernier cas, en effet, les spins



nucléaires des noyaux d'hydrogène des ligands étaient responsables de la forte décohérence par diffusion nucléaire spectrale, avec un temps de décohérence près de 200 fois plus court que celui qu'on trouve ici pour les ions  $Mn^{2+}$  à 6 K dans le monocristal de ZnO.

## II.VII.2.2. Décohérence par processus spin-réseau des spins de $Mn^{2+}$ et $Co^{2+}$

Une étude la diffusion instantanée ( $T_2$  en fonction de la durée du second pulse  $t_{p2}$ ) pour les ions  $Mn^{2+}$ , a été faite montrant que  $T_2$  est indépendant de  $t_{p2}$  à 4 K. Cela nous a permis de négliger la diffusion instantanée par rapport aux processus spin-réseau de décohérence qui dépendent de la température au minimum au-dessus de 4 K. Pour les spins des ions  $Mn^{2+}$ , nous avons donc mesuré  $T_2$  et  $T_1$  dans une gamme de température allant de 6 à 40 K dans laquelle on est sûr qu'il n'y a pas de contribution de type diffusion instantanée et/ou de type diffusion spectrale nucléaire, par exemple, des effets qui sont dus aux interactions des spins d'ions  $Co^{2+}$  de la matrice avec les spins des ions  $Mn^{2+}$ . Toujours pour les ions  $Mn^{2+}$ , au-delà de 4 K, on peut donc poser que  $T_m(T) = T_2(T)$ . On s'attend aussi à ce que  $T_2(T)$  suive le même type de comportement en température que  $T_1(T)$ , car même si on étudie un spin  $S=5/2$  ici, on sait que dans le cas d'un spin  $1/2$ , on a dans cette situation la relation  $T_1(T) = 2 T_2(T)$  [32]. On s'attend donc à une relation semblable ici, faisant intervenir les mêmes énergies d'activation des processus spin-réseau.

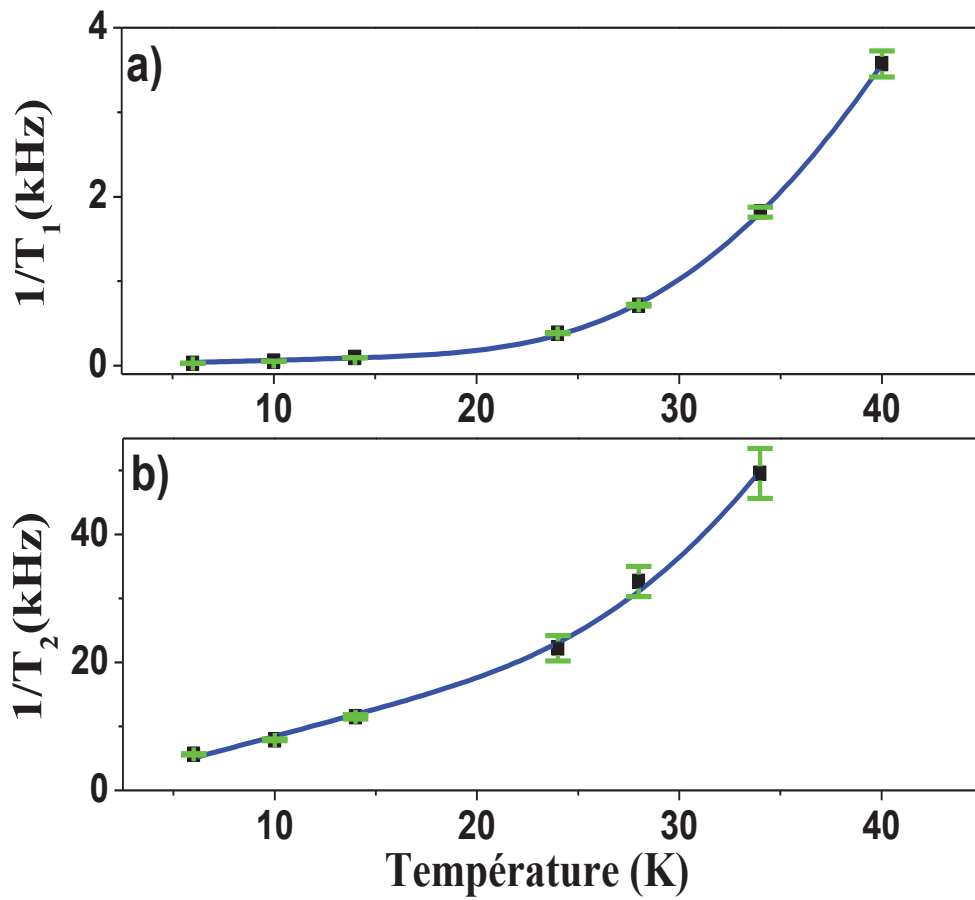
La figure II.26 représente la dépendance en température de l'inverse du temps de cohérence  $T_2(T)$  et de l'inverse du temps relaxation spin-réseau  $T_1(T)$  des qubits de spins des ions de  $Mn^{2+}$ . Les points expérimentaux ont été simulés par l'équation suivante, précédemment utilisée pour modéliser  $T_2(T)$  et  $T_1(T)$  dans le cas des ions  $Fe^{3+}$  du ZnO [8].

$$\frac{1}{T_i} = A_i T + B_i \exp\left(-\frac{\Delta}{K_B T}\right) \quad (i = 1, 2)$$

où  $K_B$  est la constante de Boltzmann.

Les paramètres de simulation de l'évolution des taux de relaxation d'ions de  $\text{Mn}^{2+}$  sont récapitulés dans le tableau suivant ( $R^2$  est le coefficient de détermination) :

|               | A                    | B              | $\Delta/K_B$ | $R^2$ |
|---------------|----------------------|----------------|--------------|-------|
| $1/T_1$ (kHz) | $(64 \pm 8) 10^{-4}$ | $212 \pm 17$   | $166 \pm 3$  | 0.999 |
| $1/T_2$ (kHz) | $0.85 \pm 0.03$      | $2795 \pm 217$ | $140 \pm 21$ | 0.996 |



**Figure II.26:** Etude de la variation des taux de relaxation en fonction de la température  $T \in [10, 40 \text{ K}]$  de spins d'ions de  $\text{Mn}^{2+}$ , de la transition hyperfine situé à 328 mT,  $\nu_{\text{m0}} = 9757 \text{ MHz}$ ,  $\theta = 0^\circ$ , et d'atténuation M-O de 12 dB points expérimentaux (carrés noirs) et simulation (ligne bleue) ; **a)** longitudinale, séquence : 32 ns-t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, temps de répétition (SRT) de 80 ms et **b)** transversale, séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, temps de répétition (SRT) de 80 ms.

Dans une première approche, on peut en effet dire que la similitude des hamiltoniens des spins des ions  $Mn^{2+}$  [7] et  $Fe^{3+}$  dans le ZnO [8], ayant tous deux un spin 5/2 et un terme de ZFS (même si les valeurs des ZFS sont différentes), nous permet raisonnablement d'envisager des processus de décohérence spin-réseau similaires pour les spins des ions  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . La dépendance linéaire en température de  $1/T_1(T)$  aux basses températures correspond au processus de relaxation direct à un phonon. La dépendance exponentiellement activée en température de  $1/T_1(T)$  est, quant à elle, une signature du processus de relaxation Raman à deux phonons optiques, associé à une énergie d'activation  $\Delta = 13 \pm 1$  meV, correspondant à l'énergie des phonons optiques transverses dans ZnO [8], [42].

Pour les spins des ions  $Co^{2+}$ , nous n'avons pu faire que deux mesures en température, une à 1.7 K et une à 4 K car le spin de cet ion relaxe et perd sa cohérence trop vite, même à  $T=1.7$  K. Nous avons donc déterminé le temps de relaxation spin-réseau du spin de l'ion  $Co^{2+}$  à deux températures seulement,  $T_1(1.7\text{ K}) = 40 \pm 0.1\text{ }\mu\text{s}$  et  $T_1(4\text{ K}) = 1.3 \pm 0.004\text{ }\mu\text{s}$ . Ces deux points ne permettent pas de faire une analyse fiable de la dépendance de  $1/T_1(T)$  en température, mais ces deux points montrent tout de même une forte dépendance en température de  $1/T_1(T)$ ; cette dernière est, relativement attendue étant donnée la forte anisotropie magnétique du spin de l'ion  $Co^{2+}$  dans ZnO qui laisse entrevoir des processus de couplages spin-reseau très efficaces via la modulation par les phonons de cette anisotropie magnétique.

La mesure du temps de cohérence des qubits de spins d'ions  $Mn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  dans le ZnO monocristallin à basse température permet d'évaluer la pertinence de ces qubits de spins électroniques pour le traitement quantique de l'information. Pour cela il faut également considérer le temps typique  $T_{\text{porte}}$  nécessaire pour effectuer une opération logique avec un pulse micro-onde, qui est de l'ordre de 10 ns. Un excellent qubit peut être caractérisé, à première vue, par le fait, qu'on peut réaliser un grand nombre de portes logiques durant un temps  $T_2$ , autrement dit par un facteur de qualité  $Q_M$  élevé, donné par:  $Q_M = T_2(T)/T_{\text{porte}}$ , que nous appelons ici la figure de mérite ou le facteur de qualité du qubit de spin. La figure de mérite d'un qubit de spin doit être assez grande ( $\sim 10^4$ ) pour permettre les corrections des erreurs intervenant dans un calcul quantique [39], [47]. La

figure de mérite des qubits d'ion de  $\text{Mn}^{2+}$  à  $T = 6 \text{ K}$  est  $Q_M = 1.7 \cdot 10^4$  et celle des qubits d'ion de  $\text{Co}^{2+}$  à  $T = 1.7 \text{ K}$  est  $Q_M = 770$ . Nous pouvons donc conclure que les qubits de spins d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans le ZnO monocristallin sont d'excellents qubits de spins utilisables à  $T = 6 \text{ K}$  environ, ce qui est possible, et relativement aisé, avec des cryostats à flux d'hélium comme celui utilisé ici. Ceci n'est évidemment pas le cas des spins des ions  $\text{Co}^{2+}$ , même à  $T = 1.7 \text{ K}$ . Cette étude comparative des ions  $\text{Mn}^{2+}$  de faible anisotropie magnétique et des ions  $\text{Co}^{2+}$  de forte anisotropie magnétique montre que les spins électroniques ayant une forte anisotropie magnétique comme  $\text{Co}^{2+}$  seront de très mauvais bits quantiques de spins électroniques.

### II.VII.2.3. Oscillation de Rabi des spins d'ions $\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Co}^{2+}$

En réalité, dans un calcul quantique, beaucoup de portes quantiques logiques doivent être appliquées de manière séquentielle et très rapprochées. Une expérience de RPE plus proche de la situation d'un calcul quantique est donc celle d'une *expérience de nutation* des spins, dite oscillation de Rabi dans le langage de l'information quantique. En effet, dans une expérience de nutation de spins, on applique un très long pulse de champ micro-onde, quasi continu, sur le qubit de spin (voir § I.IV.4) pour provoquer sa nutation. Cela nous permet donc de définir une autre figure de mérite plus pertinente en principe pour le calcul quantique, donnée par :  $Q_M = T_R/T_{\text{porte}}$  plutôt que  $Q_M = T_2(T)/T_{\text{porte}}$ , où  $T_R$  est le temps d'amortissement des oscillations de Rabi enregistrées en spectroscopie de RPE pulsée [22]. Cette nouvelle figure de mérite donne donc une indication du nombre maximal de portes logiques pouvant être accomplies [49].

Le problème lié à cette expérience de nutation réalisée sur un ensemble de spins paramagnétiques contenus dans un même monocristal, appelée aussi l'expérience de l'oscillation de Rabi (OR), est qu'il s'agit précisément d'une mesure d'ensemble et non pas d'une mesure sur un spin électronique unique totalement isolé. Par conséquent, la figure de mérite d'un qubit de spin électronique évaluée par RPE impulsionnelle standard sur un ensemble de spins est forcément différente de celle qui serait réalisée sur un spin unique isolé, à cause des couplages dipolaires entre ces qubits de spins identiques et voisins, manipulés de manière cohérente et simultanée. Toutefois, dans un ordinateur quantique,

on doit trouver des spins électroniques proches les uns des autres pour obtenir des couplages utiles entre eux, de sorte que finalement,  $Q_M = T_R/T_{\text{porte}}$  donne une estimation sans doute plus réaliste de la qualité d'un qubit de spin électronique dans un ordinateur quantique que la formule  $Q_M = T_2(T)/T_{\text{porte}}$ .

En pratique, l'expérience de l'oscillation de Rabi consiste à appliquer un premier pulse micro-onde de durée variable, suivi d'une séquence de détection standard par l'écho de spin de Hahn, tous les pulses étant en résonance avec une transition RPE d'un qubit. La figure II.27 montre les mesures des oscillations de Rabi des spins des deux types d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ , obtenues respectivement, à  $T=10$  K (Figure II.27.a) et à 1.7 K (Figure II.27.b). Afin d'extraire les temps d'amortissement  $T_R$  de l'oscillation de Rabi du spin de chaque ion paramagnétique, nous avons simulé les données par l'équation suivante :

$$M_x = A + B \exp(-t_{\text{nu}}/T_R) \cos(\Omega_R t_{\text{nu}})$$

Dans cette expression,  $T_R$  est le temps d'amortissement de l'oscillation de Rabi,  $\Omega_R$  est la pulsation de Rabi, et  $t_{\text{nu}}$  correspond à la durée du premier pulse de l'expérience de nutation.

Les paramètres de simulation des oscillations de Rabi des deux ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  sont récapitulés dans le tableau suivant ( $R^2$  est le coefficient des moindres carrés indiquant la fiabilité du fit choisi, d'autant meilleur qu'il est proche de 1) :

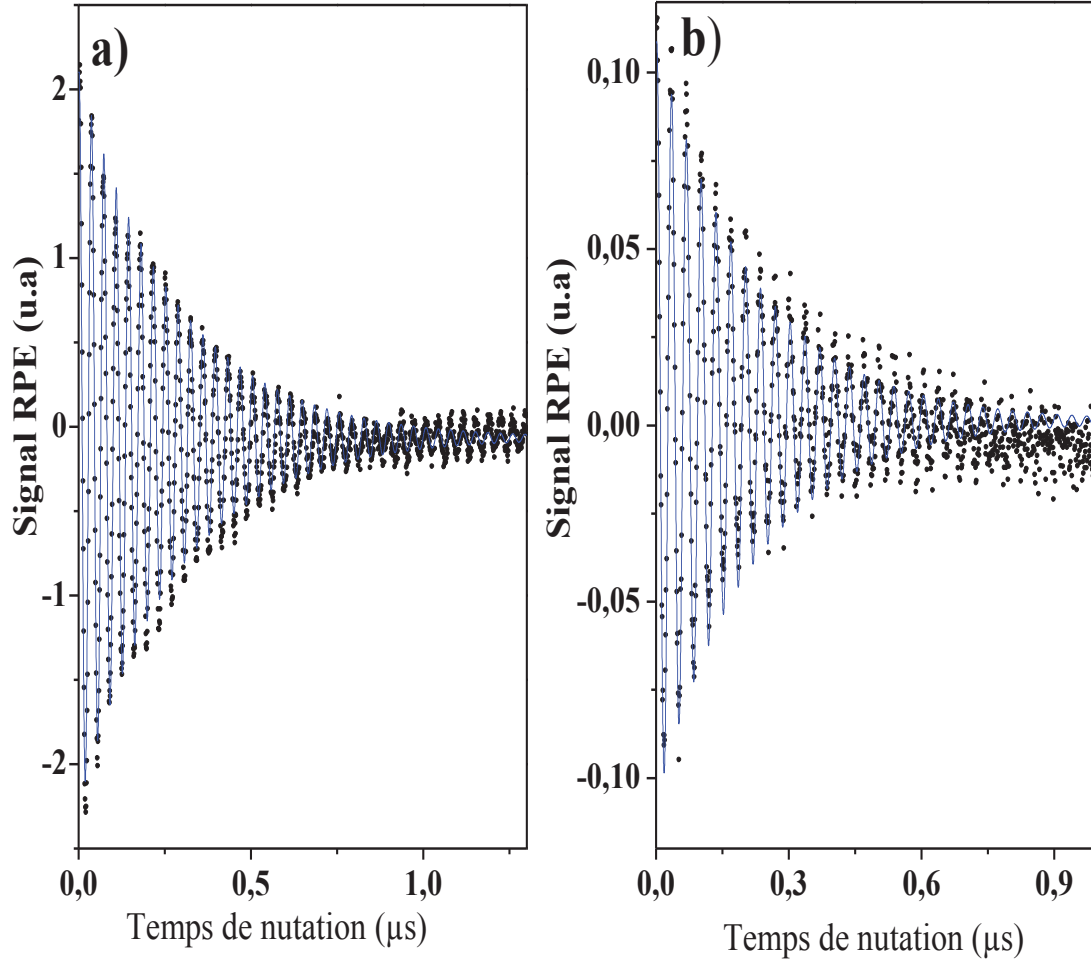
|                                           | <b>A (u.a)</b>           | <b>B (u.a)</b>         | <b><math>T_R</math> (ns)</b> | <b><math>\Omega_R</math> (rd.s<sup>-1</sup>)</b> | <b><math>R^2</math></b> |
|-------------------------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|
| <b><math>\text{Mn}^{2+}</math> (10K)</b>  | $(-67 \pm 2) \cdot 10^3$ | $(2.17 \pm 0.02) 10^6$ | $284 \pm 3$                  | $353 \pm 1.2$                                    | 0.919                   |
| <b><math>\text{Co}^{2+}</math> (1.7K)</b> | $1252 \pm 230$           | $108309 \pm 1000$      | $224 \pm 4$                  | $375 \pm 2.6$                                    | 0.919                   |

Nous avons trouvé que les temps d'amortissement de l'oscillation de Rabi des spins d'ions de  $\text{Mn}^{2+}$  et de  $\text{Co}^{2+}$  sont respectivement  $T_R(T = 10 \text{ K}) \cong 284 \text{ ns}$  et  $T_R(T = 1.7 \text{ K}) \cong 224 \text{ ns}$ . Nous constatons ainsi qu'en dépit des différences considérables des valeurs de  $T_1$  et de  $T_2$  des spins de ces deux ions, les temps d'amortissement  $T_R$  sont

presque identiques, très courts, même à basse température (Figure II.27). Nous constatons que la fréquence de Rabi est presque identique pour les deux ions de transition  $Mn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  dans le ZnO  $\nu_R \sim 60$  MHz. Cette pulsation de Rabi trouvée ici permet également de déterminer le champ micro-onde dans la cavité RPE et qui vaut à  $B_1 = h \nu_R (\Delta m_s) / (g_{\perp} \mu_B) \cong 21,4$  G pour la transition RPE entre  $S=5/2, m_s=-1/2$  et  $S=5/2, m_s=1/2$  des spins électroniques des ions de  $Mn^{2+}$  ( $g_{\perp} = g_{\parallel} = 2.0026$ ). Alors que pour la transition RPE entre  $S=3/2, m_s=-1/2$  et  $S=3/2, m_s=1/2$  des spins électroniques des ions de  $Co^{2+}$  ( $g_{\parallel} \neq g_{\perp} = 4.55$ ), le champ resonant déterminé est de l'ordre de 9,4 G, c'est pour cette raison que l'atténuation des micro-ondes était différente dans les deux ions de transition dans le ZnO pour le but d'avoir une séquence de  $P_{nut} \leftrightarrow t \leftrightarrow \frac{\pi}{2} \leftrightarrow \tau \leftrightarrow \pi \leftrightarrow \tau \leftrightarrow \text{écho}$  (voir figure II.27).

Une étude de l'oscillation de Rabi dans certains matériaux paramagnétiques en phase solide précédemment publiée a montré que l'amortissement de l'oscillation de Rabi dépend fortement de la concentration de l'élément paramagnétique et donc du couplage dipolaire entre les spins électroniques [16]. Ceci nous permet de suggérer que la concentration en ions  $Co^{2+}$  est sans doute proche de celle des ions  $Mn^{2+}$  dans le monocristal de ZnO que nous avons étudié. Ce qui fait que les couplages dipolaires entre ces ions sont eux aussi similaires, ce sont donc les temps d'amortissement  $T_R$  qui sont semblables.

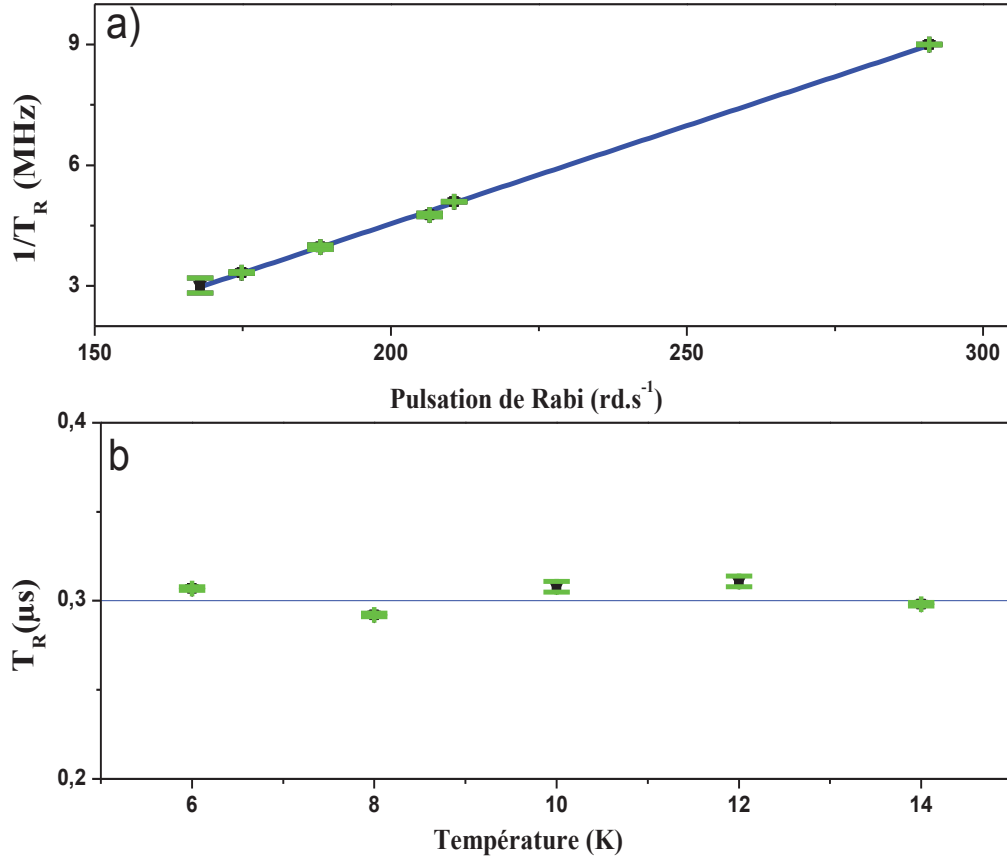
Une étude complémentaire en température de  $T_R(T)$ , réalisée entre 6 K et 14 K, montre que l'amortissement des oscillations de Rabi (Figure II.28.b) ne dépend pas de la température dans cette gamme de température. Par contre, une autre étude réalisée à  $T=10$  K, en variant l'amplitude du champ magnétique résonant  $B_1$  des micro-ondes (en jouant sur l'atténuation), montre que  $(1/T_R)$  varie linéairement avec la pulsation de Rabi, c'est-à-dire avec  $B_1$  des micro-ondes ( $R^2=0.999$ ) (Figure II.28.a). Une théorie statistique récente, proposée par Shakhmuratov [16], faisant intervenir un champ micro-onde total fluctuant au niveau de chaque spin sondé en RPE, permet d'interpréter cette dépendance linéaire comme étant le résultat de la modulation des couplages dipolaires entre les spins sondés par les micro-ondes appliqués.



**Figure II.27:** Etude de la variation de l'aimantation transverse en fonction de la durée du premier pulse de nutation, **a)** d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  à  $T=10$  K, séquence :  $P_{\text{nut}}\text{-}t\text{-}16\text{ ns-}\tau\text{-}32\text{ ns-}\tau\text{-}\text{écho}$ , Temps de répétition (SRT) de 80 ms, Atténuation M-O de 12 dB, 10 moyens/scan (SPP),  $\nu_{\text{mo}} = 9767$  MHz, excitant la raie hyperfine situé à 328 mT, et **b)** d'ions  $\text{Co}^{2+}$  à  $T = 1.7$  K, séquence :  $P_{\text{nut}}\text{-}t\text{-}32\text{ ns-}\tau\text{-}64\text{ ns-}\tau\text{-}\text{écho}$ , Temps de répétition (SRT) de 10 ms, Atténuation M-O de 20 dB, 8 moyens/scan (SPP),  $\nu_{\text{mo}} = 9751$  MHz, excitant la raie hyperfine situé à 303 mT.

Expérimentalement, cette dépendance linéaire  $T_R^{-1}(\Omega_R)$  à été observée dans plusieurs systèmes de spins dans différentes matrices solides [16], [36], [39], [50], [51]. Les effets de concentration sont donc dominants ici dans une expérience de nutation de spins, par

rapport aux effets de relaxation/décohérence des spins envisagés dans les études de  $T_1$  et de  $T_2$  discutées ci dessus qui impliquent plus fortement l'anisotropie magnétique.



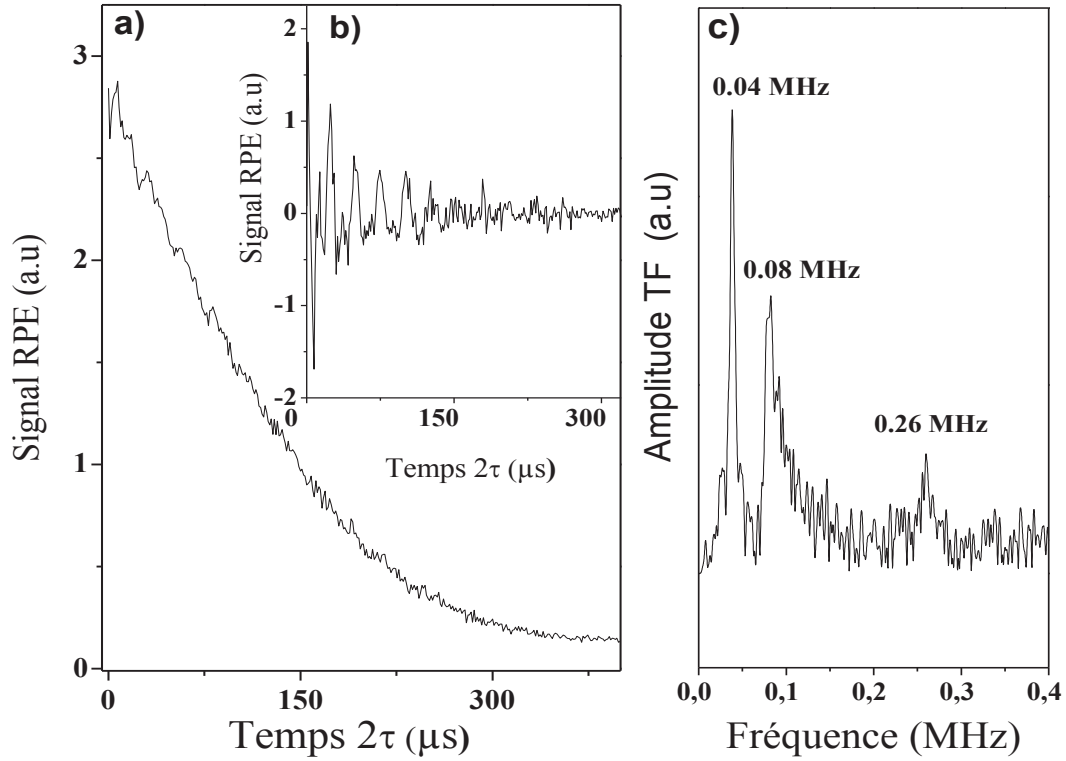
**Figure II.28** : Etude de la variation du **a)** taux d'amortissement des oscillations de Rabi en fonction de la pulsation de Rabi à  $T = 10$  K (i.e. de la valeur du  $B_1$  micro-onde appliqué dans la cavité) , séquence :  $P_{\text{nut}}\text{-}t\text{-}16\text{ ns-}\tau\text{-}32\text{ ns-}\tau\text{-}\text{écho}$ , Temps de répétition (SRT) de 60 ms, 10 moyens/scan (SPP),  $\nu_{\text{mo}} = 9680$  MHz, excitant la raie hyperfine situé à 325 mT, et **b)** le temps d'amortissement  $1/T_R$  en fonction de la température  $T$ , séquence :  $P_{\text{nut}}\text{-}t\text{-}16\text{ ns-}\tau\text{-}32\text{ ns-}\tau\text{-}\text{écho}$ , Temps de répétition (SRT) de 80 ms, Atténuation M-O de 12 dB, 10 moyens/scan (SPP),  $\nu_{\text{mo}} = 9767$  MHz, excitant la raie hyperfine situé à 328 mT.

#### II.VII.2.4. Estimation du couplage dipolaire moyen entre spins d'ions $\text{Mn}^{2+}$

Dans l'expérience de mesure de la décroissance de l'écho de Hahn des ions de  $\text{Mn}^{2+}$ , réalisée à  $T = 4$  K, avec des petits incréments en temps et en améliorant la statistique, nous avons observé une petite oscillation sur la décroissance exponentielle de l'amplitude



de l'écho de spin (Figure II.29.a). Après avoir soustrait cette exponentielle décroissante, l'oscillation est apparue plus clairement (Figure II.29.b). La transformée de Fourier de cette oscillation (Figure II.29.c) révèle alors l'existence de trois pics en fréquence. Aucun d'entre eux ne correspond à un effet standard de type ESEEM (voir § I.IV.5), dû à une modulation de l'enveloppe de la décroissance de l'écho de spin électronique provoquée par des couplages du spin électronique avec d'éventuels spins nucléaires voisins. En d'autres termes, les pics que nous avons obtenus ne correspondent pas à des fréquences de précession de spins nucléaires de noyaux de  $^{67}\text{Zn}$  par exemple, ni d'autres noyaux d'impuretés éventuellement existantes dans le ZnO monocristallin étudié, car les pics observés à 0.04, et à 0.08 MHz sont trop bas en fréquence pour correspondre à des fréquences de précession de spins nucléaires. Une autre explication possible est que cette oscillation reflète un autre type de couplage magnétique, très faible, entre les spins électroniques d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  observés sur une résonance donnée. Cela peut donc être le résultat d'un couplage dipolaire magnétique entre deux spins d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  de même fréquence de résonance, séparés par une grande distance  $d$ . Nous avons estimé ainsi qu'une distance  $d = 10.8 \text{ nm}$  correspond au pic à 0.04 MHz et à une concentration effective  $C_{\text{eff}} = 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui tend à supporter notre hypothèse concernant l'origine du sur-amortissement de l'oscillation de Rabi comme étant dû à des effets de concentration en spins électroniques et donc à des couplages dipolaires modulés par les micro-ondes appliquées, mêmes lorsqu'ils sont faibles. Les deux autres pics à 0.08 et à 0.26 MHz (Figure II.29) peuvent aussi correspondre au même effet du couplage dipolaire entre les ions de  $\text{Mn}^{2+}$  mais avec des distances non équidistantes [26].



**Figure II.29** : a) Décroissance de l'écho modulée par le couplage dipolaire électron-électron des ions de  $\text{Mn}^{2+}$ , à  $T = 4$  K, séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Temps de répétition (SRT) de 80 ms, 8 moyens/scan,  $\nu_{\text{mo}} = 9748$  MHz, excitant la raie hyperfine situé à 327 mT, b) la même courbe après la soustraction de l'exponentielle décroissante, c) la transformée de Fourier de b).

## II.VIII. Perspectives

L'origine physique de l'amortissement de Rabi n'a pas été encore explorée. Certains auteurs disent qu'il résulte de l'inhomogénéité de l'amplitude du champ magnétique micro-onde  $B_1$  au niveau de l'échantillon [36]. Une telle inhomogénéité spatiale peut être intrinsèque au spectromètre RPE. Les fluctuations temporelles possibles de la source du champ micro-onde ont été exclues expérimentalement [16]. Dans la même étude, il a été démontré que la pente de la courbe donnant  $1/T_R = f(\Omega_R)$  qui varie linéairement avec la pulsation de Rabi, dépend fortement de la concentration en spins dans l'échantillon, ce qui a mené les auteurs à la conclusion que l'amortissement de l'oscillation de Rabi est dû aux changements des couplages dipolaires induits par l'irradiation micro-onde continue de l'échantillon en entier [16]. Ceci est un point très important à considérer pour la

conception d'un futur ordinateur quantique basé sur des spins électroniques (Qubits) à l'état solide, car généralement, la stratégie principale de manipulation cohérente des spins électroniques du registre consiste à effectuer cette manipulation à l'aide d'un champ magnétique micro-onde au sein d'une cavité RPE. Dans cette première stratégie de conception, un ensemble de manipulations et de mesures RPE sont réalisées sur plusieurs copies de la même chaîne unidimensionnelle de qubits de spins couplés. Dans ce cas, le champ micro-onde doit être appliqué sur l'échantillon entier ce qui veut dire, simultanément sur toutes les copies d'un même qubit. Dans le but de conserver un long temps de cohérence pour les spins, les chaînes unidimensionnelles de qubits de spins devront donc être bien séparées latéralement pour éviter les processus d'amortissement rapide observé dans les expériences de nutation de spin. La conséquence finale de cette première stratégie est le besoin d'augmenter la sensibilité de la détection du signal RPE rendu faible par la dilution des chaînes de qubits dans l'échantillon. Une solution possible à ce problème consisterait à utiliser une méthode optique très sensible pour détecter les spins [39], [52], [53].

La seconde stratégie de conception d'un ordinateur quantique suppose qu'on est capable d'effectuer une manipulation cohérente de chaque qubit placé dans la chaîne de spins d'un registre quantique, au moyen d'un champ électromagnétique confiné à l'échelle nanométrique au niveau d'un seul qubit. En général, cette stratégie est proposée pour des qubits de spins électroniques qui peuvent être manipulés efficacement par un champ électrique local [54]. Cependant, une telle manipulation électrique n'est souvent possible que pour des systèmes magnétiques ayant un couplage Spin-Orbite assez large [54]. Cela rend donc également les qubits de spins électronique beaucoup plus sensibles aux processus de décohérence induits par les fluctuations aléatoires des charges électriques environnantes. Cependant, pour les qubits de spins électroniques de métaux de transition dans le ZnO la situation n'est pas la même. Récemment, la manipulation électrique de qubits de spins d'ions de  $Mn^{2+}$  dans le ZnO [55] a été rapportée. Celle-ci repose sur les très bonnes propriétés piézoélectriques du ZnO. Ces propriétés piézoélectriques permettent la modulation du champ cristallin local des qubits par un champ électrique, continu ou alternatif, et permet donc de moduler son terme d'éclatement en champ nul qui dépend du champ cristallin local. Par conséquent, les qubits de spins d'ions  $Mn^{2+}$

pourraient offrir une alternative pour résoudre ce problème du sur-amortissement de l'oscillation de Rabi. Les manipulations individuelles des qubits envisagées dans cette deuxième approche impliquent, par ailleurs, le développement de méthodes de détection du signal RPE de spins uniques, ce qui réintroduit un nouveau challenge.

## **II.IX. Conclusion**

Nous avons démontré par spectroscopie RPE impulsionnelle, que les qubits de spin d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  et d'ions  $\text{Co}^{2+}$  présent dans le ZnO monocristallin étudié, bien qu'ils aient respectivement des temps de cohérence  $T_2$  long et court, respectivement, à basse température, ont cependant un temps d'amortissement de l'oscillation de Rabi ( $\sim 300$  ns) similaire et très court, même à très basse température. L'étude détaillée effectuée pour les qubits d'ions de  $\text{Mn}^{2+}$  a montré qu'à partir de températures supérieures à 4 K, la diffusion instantanée est négligeable, et qu'alors, ce sont les processus de décohérence dus au processus direct à seul phonon et au processus Raman à deux phonons optiques qui dominant la décohérence des spins, du moins dans la gamme de température de 6 à 40 K. Nous avons montré également que le taux d'amortissement de l'oscillation de Rabi ne dépend pas de la température dans un domaine allant de 4 à 12 K mais qu'il dépend linéairement de la fréquence de Rabi à basse température (10 K). La concentration en spins d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  a été estimée voisine de  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Il semble donc que cette concentration soit assez grande pour expliquer le très court taux d'amortissement de l'oscillation de Rabi des spins d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ , résultant de la modulation par les micro-ondes des couplages dipolaires entre les spins d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ . Pour surmonter le problème de l'amortissement de l'oscillation de Rabi dans les ordinateurs quantiques dans le futur, nous avons proposé deux stratégies (i) une dilution des copies des registres quantiques : la distance entre les copies doit être assez large pour négliger les couplages dipolaires, ou (ii) une manipulation cohérente individuelle de chaque qubit du registre en utilisant un champ électrique local AC appliqué sur chaque qubit, lorsque le qubit de spin le permet. Cette deuxième stratégie semble applicable aux qubits de métaux de transition dans le ZnO ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ...etc.) grâce aux excellentes propriétés piézoélectriques de la matrice hôte.

**CHAPITRE III: Etude de l'effet de l'anisotropie magnétique  
sur la cohérence des qubits de spins électroniques des  
complexes d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans ZnO  
monocristallin.**

---

### III.I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié deux qubits de spins électroniques, les ions de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  substitués à des cations  $\text{Zn}^{2+}$  dans le cristal de ZnO würtzite. Ceux-ci ont respectivement, une faible et une forte anisotropie uniaxiale selon l'axe  $c$  du cristal ZnO würtzite, et ils ont respectivement un long et un faible temps de cohérence quantique à basse température. Nous avons ainsi démontré qu'il existe un lien entre forte anisotropie magnétique et faible temps de cohérence quantique, ce qui s'explique par l'influence plus importante des vibrations thermiques aléatoires du cristal sur le spin électronique lorsque l'anisotropie magnétique est forte. A ce propos, cette étude montre que la symétrie plus basse de l'Hamiltonien de spin électronique de ces complexes (anisotropie magnétique représentée par un tenseur rhombique, et non pas uniaxiale) n'engendre qu'une faible réduction des temps de cohérence de spin électronique par rapport au cas d'une anisotropie uniaxiale. C'est par exemple le cas pour les ions de  $\text{Mn}^{2+}$  isolés précédemment étudiés, à condition que l'ordre de grandeur des composantes du tenseur d'anisotropie magnétique reste comparable à l'ordre de grandeur de l'anisotropie uniaxiale, faible dans le cas des bons qubits de spins (cas des ions  $\text{Mn}^{2+}$  par exemple). Il ressort donc de ce chapitre que c'est plus l'amplitude de l'anisotropie magnétique que sa symétrie qui contrôle la décohérence des spins électroniques, et cette décohérence reste modérée tant que l'anisotropie magnétique elle-même est modérée.

La croissance de l'oxyde de Zinc, est parfois accompagnée par la création de défauts intrinsèques [56], comme les lacunes d'oxygène ou de zinc. Ces défauts intrinsèques (lacunes d'Oxygène ( $\text{V}_\text{O}$ ) et lacunes de Zinc ( $\text{V}_\text{Zn}$ ), ainsi que d'autres impuretés extrinsèques du ZnO, comme des atomes alcalins (Li, Na, Cs, ...etc.), peuvent se complexer avec des ions de métaux de transition présents, soit en tant qu'impuretés résiduelles, soit parce qu'ils ont été implantés intentionnellement dans le cristal de ZnO [13], [56]–[58].

En suivant la même méthodologie d'étude expérimentale par RPE que celle précédemment exposée dans le chapitre II, nous allons étudier dans ce chapitre des

complexes de l'ion de  $\text{Fe}^{3+}$  dans le ZnO et évaluer leur potentiel en tant que qubits de spins électroniques.

Nous commençons tout d'abord par identifier, pour la première fois, deux nouveaux complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  dans le ZnO ; les complexes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ . Cette identification est en désaccord avec ce qu'avait rapporté D. V. Azamat et al. [13] dans une première étude RPE de complexes de l'ion de  $\text{Fe}^{3+}$  dans le ZnO.

Nous indiquons en préambule que cette précédente étude a rapporté des spectres RPE semblables à ceux ici obtenus. Ceux-ci avaient été associés à des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  avec des lacunes structurales d'oxygène ou de zinc dans le ZnO. Nous démontrons ici que, notre identification semble logique en comparaison avec l'étude par ENDOR pulsée en bande W (94 GHz) rapportée récemment par Y.S. Kutin et al. [15] dans laquelle des complexes de l'ion de  $\text{Fe}^{3+}$  avec le lithium ont clairement été identifiés. La différence de nature de l'ion alcalin identifié dans notre étude et dans celle de Y.S. Kutin et al. [15] résulte apparemment du fait que leur matrice ZnO semble avoir été plus contaminée par le lithium pendant la croissance hydrothermale, tandis que la nôtre a été plus contaminée par les alcalins Sodium (Na) et Césium (Cs). La contamination par les atomes alcalins durant la croissance hydrothermale étant bien connue [59], nos résultats et ceux de Y.S. Kutin semblent donc bien cohérents. Même si l'identification initiale des complexes du  $\text{Fe}^{3+}$  proposée par D. V. A. Azamat et al. [13] était erronée, leur simulation correcte des spectres RPE et la modélisation de l'Hamiltonien de spin électronique nous a été très bénéfique ici, puisqu'elle nous a permis d'étudier expérimentalement et ensuite de simuler numériquement la dépendance angulaire des spectres RPE des complexes du  $\text{Fe}^{3+}$  trouvés dans notre échantillon de ZnO, i.e. dépendance des spectres RPE vis-à-vis de la direction champ magnétique appliqué par rapport à l'axe *c* d'anisotropie du ZnO würtzite. Les simulations numériques ont été réalisées ici à l'aide du programme de S. Stoll, EasySpin [23].

Après avoir présenté l'Hamiltonien de spin électronique qui modélise les complexes de l'ion de  $\text{Fe}^{3+}$  identifiés dans un monocristal de ZnO, et après avoir décrit leurs niveaux d'énergie magnétique, nous présentons donc dans ce chapitre, l'étude angulaire des

spectres RPE ainsi que l'étude par spectroscopie ESEEM en RPE impulsionnelle en bande X des complexes, qui combinées, nous ont permis d'identifier ces deux nouveaux complexes dans le ZnO. Nous poursuivons ce chapitre en présentant l'étude de la décohérence des spins électroniques de ces deux nouveaux complexes, réalisée par RPE impulsionnelle. Nous avons également procédé dans cette étude à des recuits à différentes températures d'un monocristal de ZnO hydrothermal. Ces traitements thermiques successifs nous ont permis de mettre en évidence la disparition progressive de ces deux complexes de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  avec des atomes alcalins de Cs ou de Na, et l'appariation progressive d'ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés, via une étude RPE en fonction de la température du recuit qui est alors présentée. Enfin, nous présentons l'étude de la dynamique des spins électroniques d'ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés ainsi formés par recuit haute température sous oxygène de cet échantillon de ZnO ; les processus de décohérence, l'oscillation de Rabi, et la modulation de l'enveloppe de l'écho de spin électronique de ces ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans la matrice ZnO recuite à haute température sont ainsi présentés en fin de ce chapitre.

### **III.II. Spécification de l'expérience**

Pour l'étude de la dépendance angulaire des champs magnétiques de résonance, nous avons utilisé la spectroscopie CW-RPE à l'aide d'un spectromètre Bruker EMX en bande Q (33.9 GHz) et Bruker ELEXSYS 580 en bande X (9.7 GHz) à température ambiante. Pour l'étude de la dynamique des spins de complexes de Fer,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ , et  $\text{Fe}^{3+}$  isolés, nous avons utilisé la RPE-impulsionnelle à l'aide d'un spectromètre Bruker ELEXSYS 580 en bande X (9.7 GHz) et pour les études à basse température, nous avons utilisé un cryostat CF 935 Oxford. J'ai réalisé les simulations numériques des spectres de RPE à l'aide du programme EasySpin de S. Stoll [23]. Les simulations numériques des traces ESEEM temporelles et des spectres associés ont été simulées sous Matlab par J. Tribollet.

L'échantillon de ZnO caractérisé dans ce chapitre n'est pas le même échantillon que celui étudié dans le chapitre II. Celui-ci a été élaboré également par croissance hydrothermale par le fournisseur, comme le premier, mais à une autre période et apparemment avec des contaminations différentes. On lui a ensuite fait subir une



implantation ionique en ions de  $^{69}\text{Fe}$  ( $I=1/2$ ), avec une énergie de 60 KeV et une fluence de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Cette implantation a été réalisée en collaboration avec D. Muller du laboratoire Icube de Strasbourg, ainsi que les recuits qui ont suivis. L'échantillon de ZnO implanté en fer a alors subi un recuit initial pendant 15 minutes dans une atmosphère d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) à  $300^\circ\text{C}$ . Puis, il a subi deux recuits successifs à deux températures différentes,  $500^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ , pendant une heure, toujours sous oxygène. Les études en RPE continue et en RPE impulsionnelle ont été réalisées à différentes étapes du processus décrit ci-dessus. A noter que les spectres RPE à température ambiante, obtenus après le recuit à  $300^\circ\text{C}$ , sont identiques à ceux obtenus dans les mêmes conditions sur l'échantillon de ZnO tel qu'il nous avait été fourni après implantation du  $^{69}\text{Fe}$ . L'étude RPE présentée a donc débuté à partir du recuit à  $300^\circ\text{C}$ .

### III.III. Résultats et discussions

#### III.III.1. Hamiltonien des spins des complexes de $\text{Fe}^{3+}$ dans le ZnO

Dans l'étude précédente, l'Hamiltonien qui avait été utilisé pour décrire les deux qubits de spins électroniques,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ , n'était qu'un cas particulier d'un Hamiltonien plus général contenant un terme de ZFS tensoriel. Dans le cas de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  précédemment étudiés, l'anisotropie était uniaxiale, autrement dit, le terme de l'éclatement en champ nul (ZFS)  $D$  était un scalaire pour ces deux qubits de spins électroniques. L'Hamiltonien qui décrit ici l'anisotropie magnétique des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'oxyde de Zinc est plus complexe que celui des deux derniers ions étudiés dans le chapitre II, il nécessite donc d'introduire plus de paramètres. Il s'écrit comme suit :

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot g \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} + \frac{\mathbf{a}}{6} \left[ S_\xi^4 + S_\eta^4 + S_\zeta^4 - \frac{1}{5} (S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)) \right] \\ + \frac{\mathbf{F}}{180} [35 S_z^4 - 30 S(S+1)S_z^2 + 25 S_z^2 - 6 S(S+1) + 3 S^2(S+1)^2]$$

où  $\xi$ ,  $\eta$ , et  $\zeta$  sont les axes du champ électrique cubique et  $z$  l'axe trigonal [42],  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $g$  est le facteur de Landé,  $\vec{D}$  est le tenseur d'ordre 3 du terme

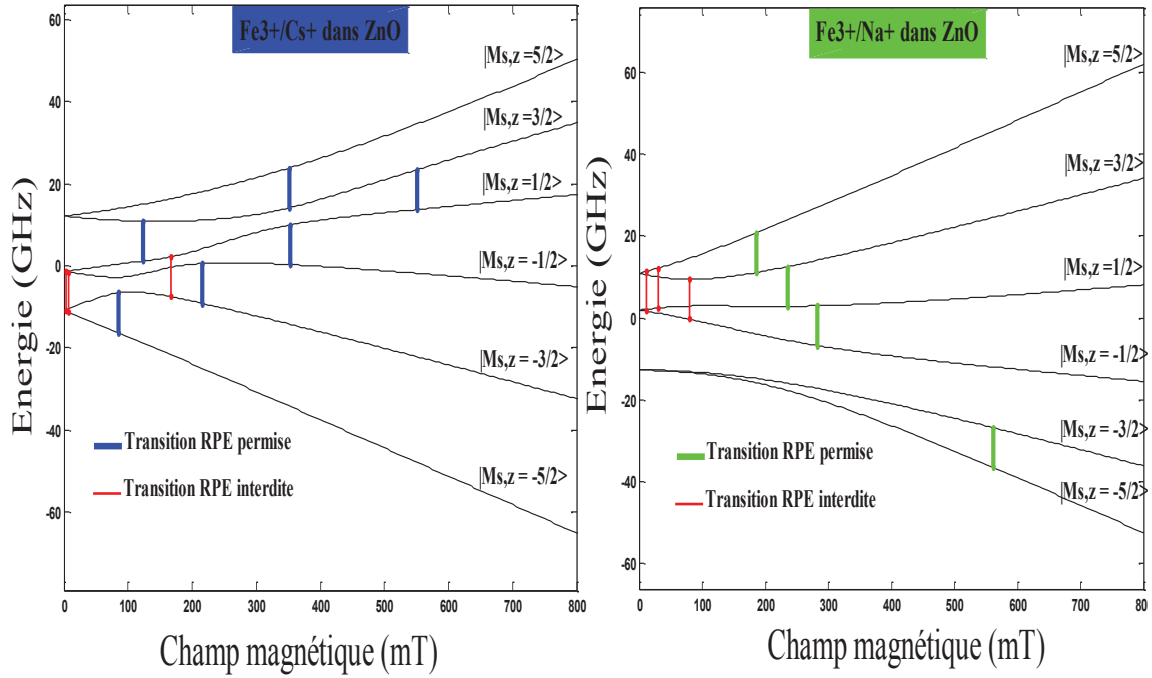
d'éclatement en champ nul (ZFS), **a** et **F** sont respectivement les paramètres cubique et axial de quatrième ordre de l'éclatement en champ magnétique nul (champ cristallin).

Des termes d'anisotropie magnétique d'ordre supérieur à quatre sont en principe possibles, mais ils sont négligeables dans notre cas. A noter que les termes d'anisotropie magnétique responsables de l'éclatement en champ nul des niveaux d'énergie de spin sont souvent introduits dans une autre notation que celle présentée ici (celle aussi utilisée dans EasySpin), à savoir, dans la notation de Stevens [60] rappelée en annexe et initialement utilisée par D. V. Azamat et al. [13]. Les règles de correspondance entre les deux notations sont également rappelées en **Annexe B**.

Le tableau 1 récapitule les paramètres en MHz de l'Hamiltonien des trois complexes de Fer observés dans notre échantillon de ZnO monocristallin. Deux d'entre eux ont été clairement identifiés par nos mesures RPE (voir plus loin),  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ , le troisième, noté  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$ , étant probablement associé à un complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ , précédemment identifié par d'autres groupes [14], [15]. Même si l'identification est faite plus loin dans le chapitre, on donne à ces complexes, dès à présent, leurs noms tels que nous les avons identifiés.

| <b>Tableau 1 des parameters</b>                            | <b><math>\text{Fe}^{3+}/\text{X}</math></b> | <b><math>\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+</math></b> | <b><math>\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+</math></b> |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| <b>S</b>                                                   | 5/2                                         | 5/2                                            | 5/2                                            |
| <b>g//</b>                                                 | 2.006                                       | 2.006                                          | 2.006                                          |
| <b>D<sub>11</sub></b> (cm <sup>-1</sup> )                  | 0.077                                       | -0.0096                                        | 0.051                                          |
| <b>D<sub>12</sub> = D<sub>21</sub></b> (cm <sup>-1</sup> ) | 0                                           | 0.025                                          | 0                                              |
| <b>D<sub>22</sub></b> (cm <sup>-1</sup> )                  | -0.022                                      | 0.062                                          | -0.084                                         |
| <b>D<sub>13</sub> = D<sub>31</sub></b> (cm <sup>-1</sup> ) | 0                                           | -0.0103                                        | -0.016                                         |
| <b>D<sub>33</sub></b> (cm <sup>-1</sup> )                  | -0.101                                      | -0.053                                         | 0.033                                          |
| <b>D<sub>32</sub> = D<sub>23</sub></b> (cm <sup>-1</sup> ) | 0                                           | -0.0334                                        | 0                                              |
| <b>a</b> (cm <sup>-1</sup> )                               | -0.006                                      | 0.003                                          | -0.066                                         |
| <b>F</b> (cm <sup>-1</sup> )                               | -0.0967                                     | -0.00166                                       | -0.0967                                        |

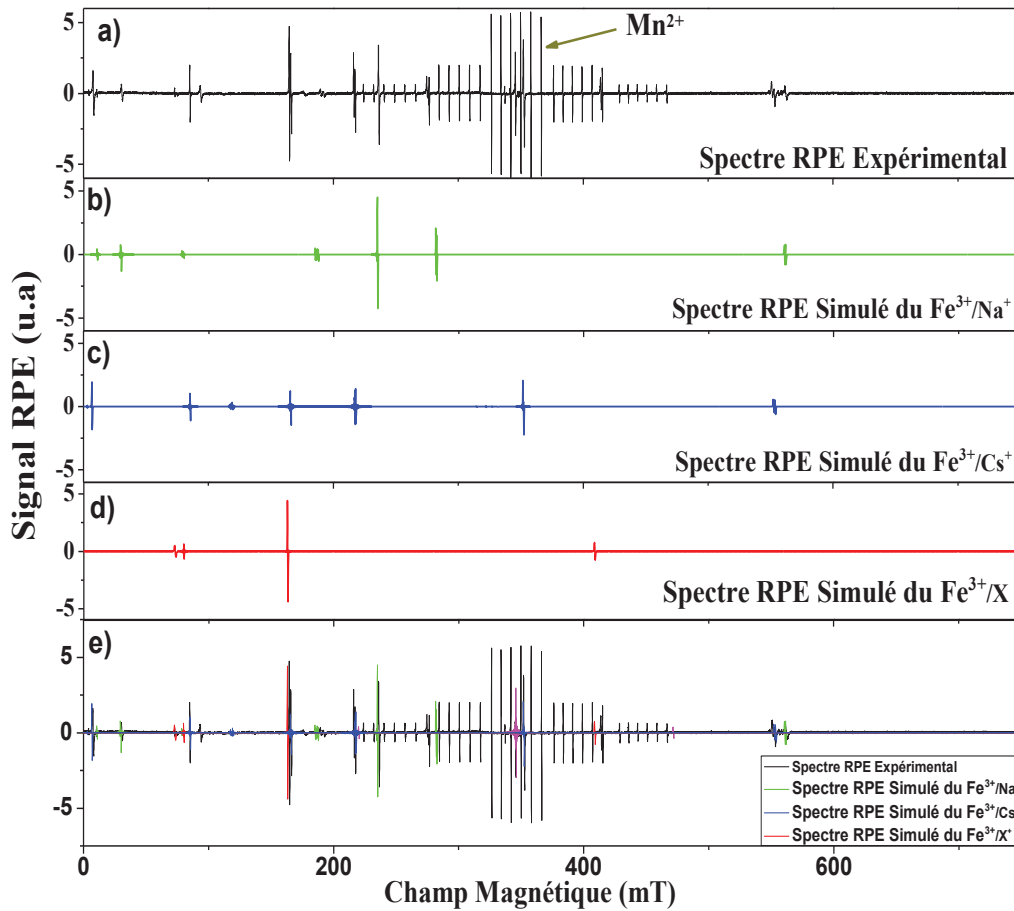
La figure III.30 présente une simulation par EasySpin [23] de la variation de l'énergie des états de spins électroniques en fonction du champ magnétique pour une fréquence micro-ondes fixée à 9712 MHz pour un angle  $\theta$  nul entre l'axe  $c$  de la structure würtzite du ZnO et le l'axe  $z$  du laboratoire qui coïncide avec l'axe du champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ . Sont également indiquées les transitions permises ( $\Delta m_{s,z} = \pm 1$ ) et les transitions interdites ( $\Delta m_{s,z} = \pm 2, \pm 3$ ) dont les probabilités sont non négligeables pour les deux complexes de Fer,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ , identifiés ici. On note ici que les simulations sont faites en supposant une distribution sur les contrainte dans le ZnO donnant lieu a une distribution des valeurs des paramètres magnétique du tenseur  $D$  des complexes de Fer dont la largeur a mi-hauteur vaut  $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III.30** : Diagramme des niveaux d'énergie de spin de complexes de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (à gauche en bleu) et de complexes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  (à droite en vert) dans le ZnO, simulés par EasySpin en utilisant les paramètres du tableau 1 pour  $\theta=0^\circ$  et pour une fréquence M-O de 9712 MHz, avec indication des positions des transitions RPE permises et interdites de chaque complexe.

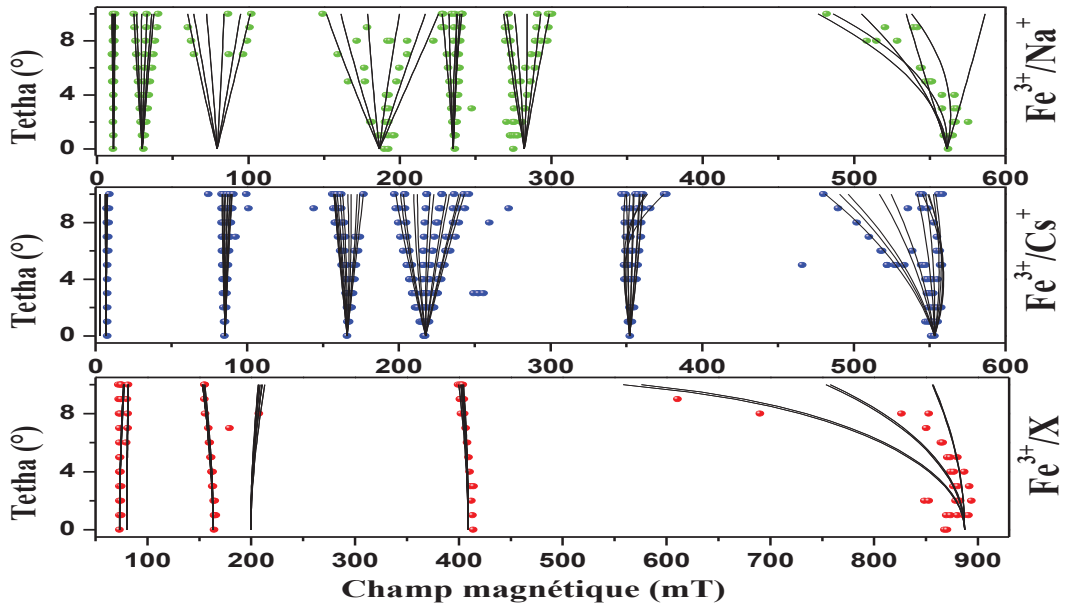
La figure III.31 présente le spectre RPE enregistré en CW-RPE en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9712 \text{ MHz}$ ) à température ambiante. Le champ magnétique statique a été appliqué

parallèlement à l'axe *c* du ZnO ( $\theta=0^\circ$ ). Les trois complexes de fer ont été simulés avec EasySpin [23]  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  ( $\equiv \text{Fe}^{3+}/\text{V}_{\text{Zn(I)}}$  [13] ou  $\text{Fe}^{3+}/\text{Li C3}$  [14], [15], en rouge ici),  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  ( $\text{Fe}^{3+}/\text{V}_{\text{Zn(II)}}$  [13] ou  $\text{Fe}^{3+}/\text{Li C2}$  [14], [15], en bleu), et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  ( $\text{Fe}^{3+}/\text{V}_\text{O}$  [13] ou  $\text{Fe}^{3+}/\text{Li C1}$  [14], [15] en vert). Nous constatons qu'en plus des transitions permises, les micro-ondes du spectromètre RPE ont pu induire des transitions RPE interdites, bien observables dans la figure III.31 et particulièrement celles du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et celles du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ .



**Figure III.31 :** **a)** Spectre RPE expérimental enregistré à 9712 MHz à température ambiante (en noir) pour un angle  $\theta=0^\circ$ , puissance M-O de 2 mW et amplitude de modulation de 3 G, du ZnO recuit à  $300^\circ\text{C}$  pour 15 minutes sous une atmosphère d'oxygène. **b)** Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  (en vert). **c)** Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (en bleu). **d)** Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  (en rouge), via EasySpin utilisant les paramètres du tableau 1 pour un angle  $\theta\sim 0^\circ$ . **e)** Spectre RPE expérimental de a) avec les spectres RPE simulés b), c), et d) des complexes de fer.

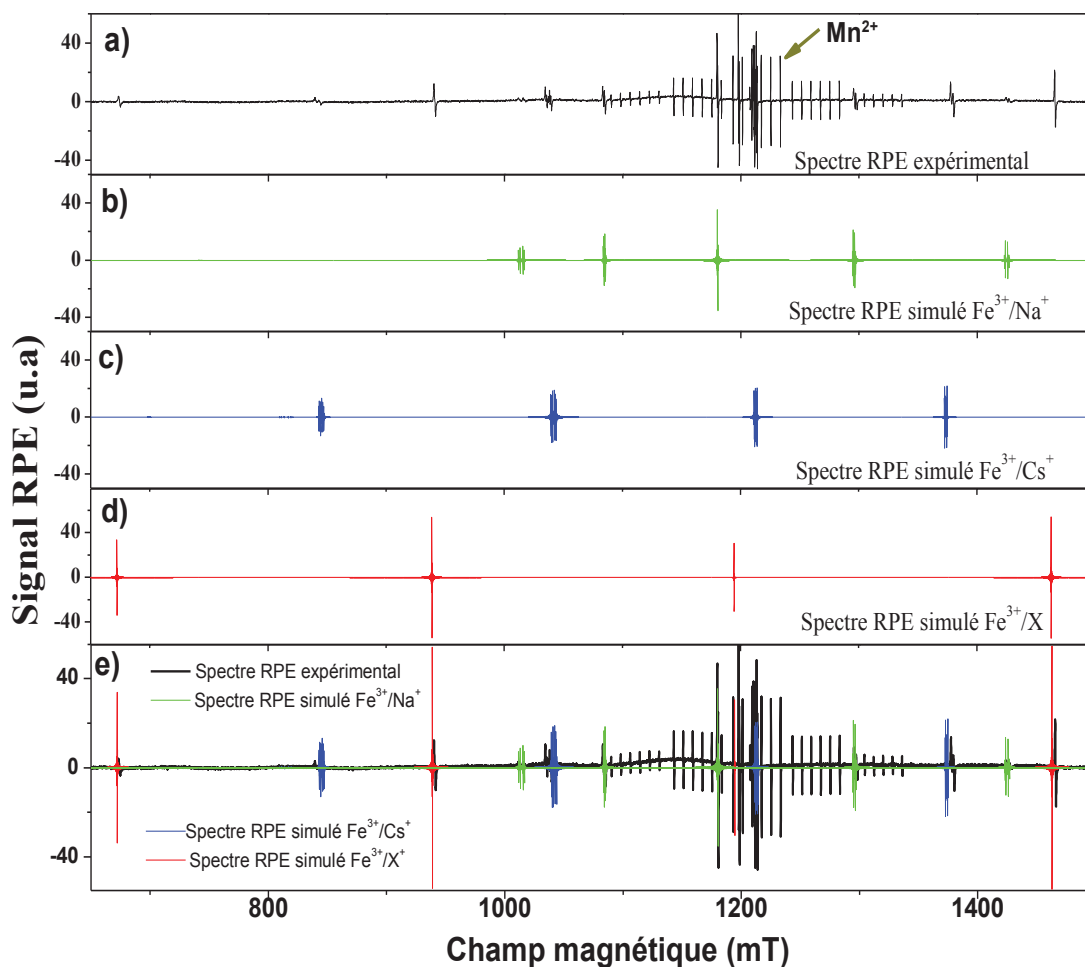
La figure III.32 présente la dépendance angulaire des champs magnétiques de résonance des trois structures fines dans le ZnO en bande X. Dans cette étude nous avons pu suivre les champs magnétiques de résonance des trois complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  pour les 10 premiers degrés de l'angle  $\theta$ . Au-delà de  $10^\circ$  les raies RPE des trois structures fines se chevauchent entre elles et avec la présence des transitions interdites induites à partir de  $10^\circ$  cela rend difficile la détermination des positions et leur origine. Nous pouvons constater que  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  est plus sensible à l'angle  $\theta$  que les deux autres complexes  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  ce qui s'explique par le tenseur  $\bar{D}$  du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  qui est plus compliqué que celui de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  et celui du  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  (voire tableau 1). Pour le complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}^+$ , les points expérimentaux des transitions RPE à haut champ (Figure II.32) sont un peu décalés par rapport à la simulation, car ces transitions dépendent fortement de l'angle  $\theta$ , ce qui fait que les transitions RPE à  $\theta \neq 0^\circ$  du complexe étudié se confondent avec les transitions RPE des autres complexes de fer, ce qui, in fine, rend difficile l'identification de ces transitions RPE à haut champ.



**Figure III.32:** Variation angulaire des champs de résonance des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9712$  MHz) à température ambiante, puissance micro-onde 2 mW et amplitude de modulation de 3 G, 3 scans pour chaque spectre à un angle donné ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  (points rouges),  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (points bleus), et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  (points verts) avec la simulation par EasySpin (lignes noires).

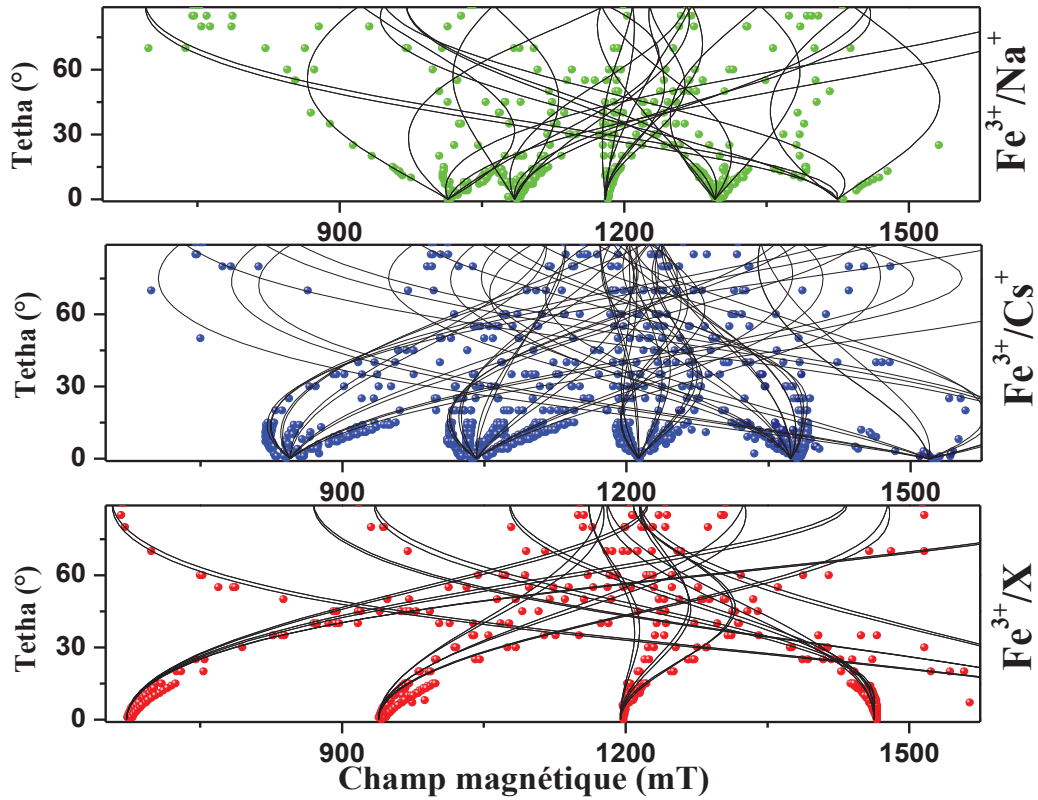
La simulation de la dépendance angulaire des positions de résonance des trois complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  est globalement en bon accord avec l'expérience sauf pour quelques points et particulièrement ceux du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ . Ceci pourrait s'expliquer dans la mesure où les paramètres que nous avons choisi pour ces deux nouveaux complexes, proches de ceux avancés par D. V. Azamat et al. [13], qui semblaient plutôt décrire des complexes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$  d'après Y. S. Kutin et al. [15], sont des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  avec des accepteurs alcalins de natures différentes et peut être de symétrie/position légèrement différente dans le cristal de ZnO. L'influence des transitions interdites pourrait également compliquer l'interprétation en bande X. C'est pourquoi nous avons refait la même étude en bande Q (Figure III.33), car en bande X les écartements Zeeman entre les niveaux énergétiques des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  sont du même ordre que les éléments du tenseur  $\bar{D}$  ce qui provoque des transitions interdites (Figures III.30, III.31, et III.32). En fait, cette étude avait aussi pour but de vérifier la reproductibilité de l'étude de ces complexes de Fer rapportée par D. V. Azamat et al. [13] en bande Q. La nature différente des accepteurs alcalins impliqués dans les complexes ici révélés justifie aussi à posteriori de refaire cette étude, les symétries et les Hamiltoniens pouvant être légèrement différents.

La figure III.33 a été enregistrée à température ambiante en bande Q (33.98 GHz) pour un angle  $\theta$  estimé à  $0^\circ$ . La simulation du spectre RPE en bande Q a été faite à l'aide du logiciel EasySpin [23].



**Figure III.33:** **a)** Spectre RPE expérimental enregistré en bande Q (33.98 GHz) à température ambiante (en noir), puissance M-O de 1.9 mW et amplitude de modulation de 3 G, **b)** Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  (en vert), **c)** Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (en bleu). **d)** Spectre RPE simulé du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  (en rouge), via EasySpin utilisant les paramètres du tableau 1 pour un angle  $\theta \sim 0.6^\circ$ . **e)** Spectre RPE expérimental de a) avec les spectres RPE simulés b), c), et d) des complexes de fer.

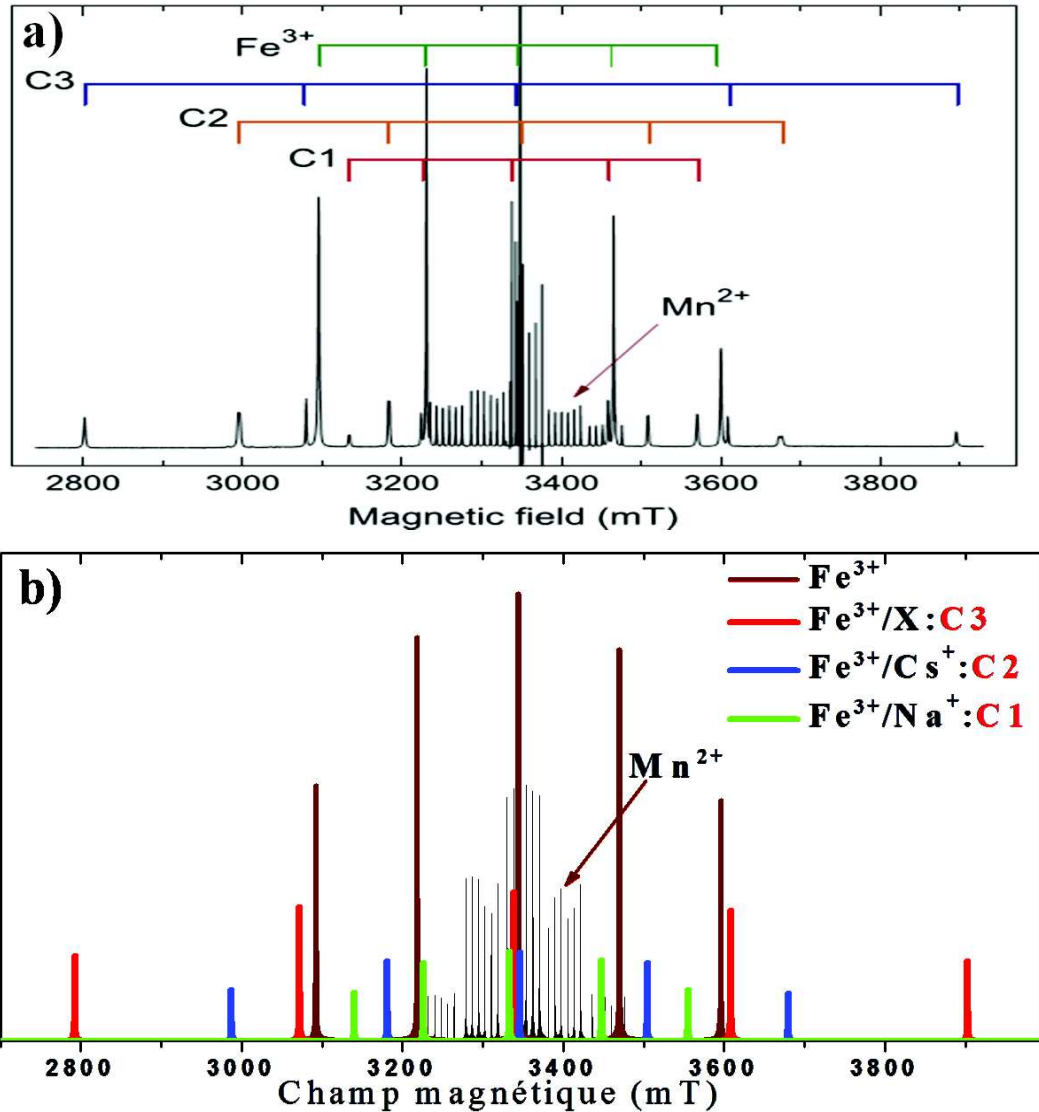
La figure III.34 expose la dépendance angulaire des champs de résonance des trois complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  en bande Q ainsi que les simulations numériques réalisées à l'aide du programme EasySpin de S. Stoll [23]. Nous constatons dans la figure III.34 et particulièrement pour le complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ , que les points expérimentaux sont décalés un peu par rapport à la simulation car les transitions RPE se confondent les unes avec autres rendant ainsi difficile leur identification.



**Figure III.34:** Variation angulaire des champs de résonance des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  en bande Q (33.98 GHz) à température ambiante (en noir), puissance M-O de 1.9 mW et amplitude de modulation de 3 G;  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}$  (points rouges),  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  (points bleus), et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  (points verts) et la simulation via EasySpin (lignes noires).

Nous avons également simulé le spectre RPE en bande W (93.9GHz) de notre échantillon avec les paramètres de l'Hamiltonien des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  donnés dans le Tableau 1. Cette simulation est effectuée à titre de comparaison avec les observations de Y.S. Kutin et al. [15] qui ont interprété celui-ci comme étant associé aux complexes de Fer-Lithium ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ ) via des mesures en spectroscopie ENDOR pulsée en bande W. La figure III.35 présente donc la simulation du spectre RPE en bande W (93.9 GHz) de notre échantillon de ZnO, utilisant les paramètres du tableau 1, et les paramètres de l'Hamiltonien d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  isolés étudiés dans le chapitre II, ainsi que ceux d'ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés que nous allons voir plus loin dans ce chapitre. Nous constatons donc que nous avons pu reproduire un spectre RPE bande W tout à fait semblable à celui de Y.S. Kutin et al. [15], mesuré à basse température (20 K) en bande W (93.9 GHz).





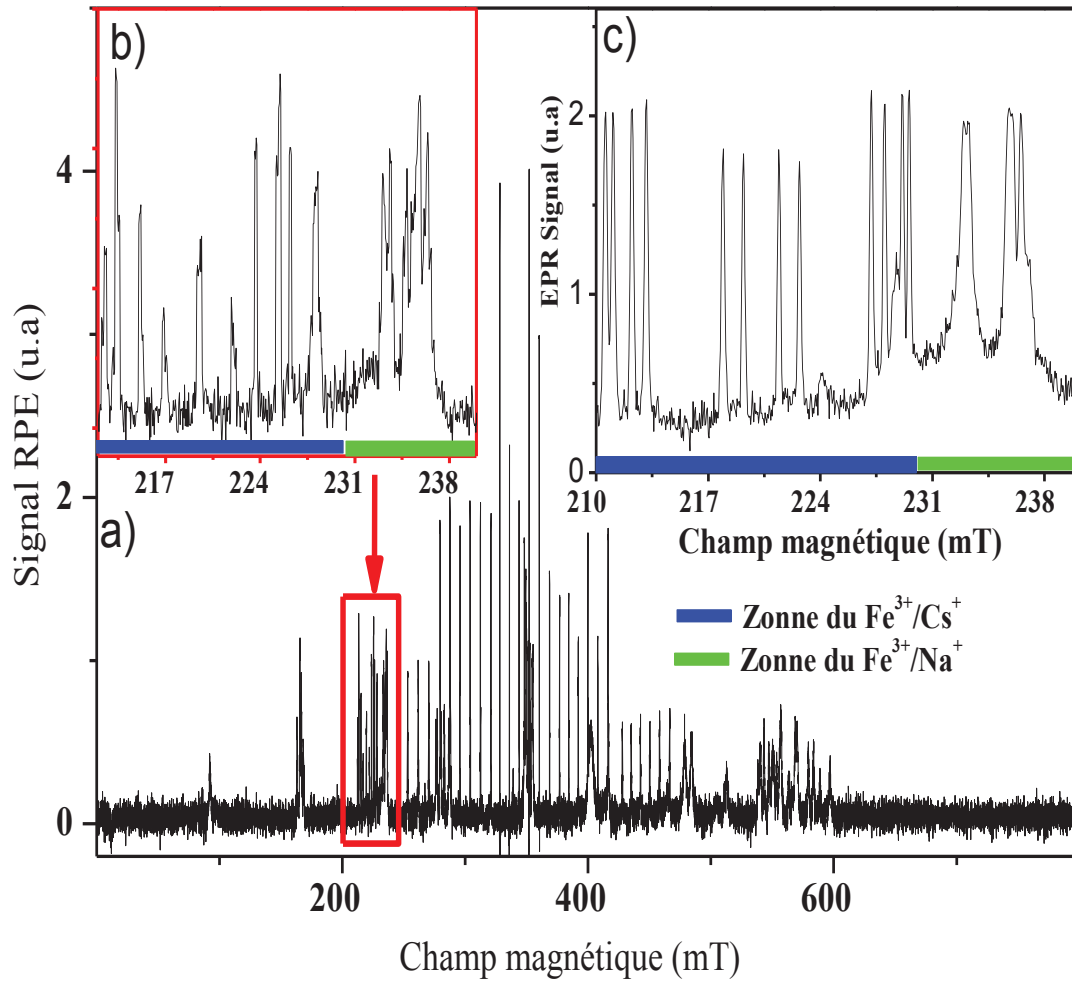
**Figure III.35:** a) Spectre RPE expérimental enregistré à 93.9 GHz à T=20 K pour  $\theta=0^\circ$  par Y.S. Kutin et al. [15]. b) Spectre RPE de notre ZnO simulé par EasySpin en bande W (93.9 GHz) avec les paramètres du tableau 1.

### III.III.2. Identification des complexes de Fer par spectroscopie ESEEM

Dans le but d'identifier les noyaux impliqués dans les complexes d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  présents dans notre échantillon de ZnO, nous avons enregistré la modulation de l'enveloppe de l'écho de spin [20] (ESEEM) en bande X pour les raies RPE associées à ces deux complexes de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ .

La figure III.36.a schématise un balayage en champ ‘Field Sweep’ de l’échantillon ZnO à basse température à 29 K pour un angle  $\theta$  estimé de  $\sim 2^\circ$  (voir Figure III.32). En fait, cet angle n’était pas suffisant pour pouvoir observer les douze raies RPE attendues pour le complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  autour de 220 mT environ, car nous ne comptons que 10 raies RPE (voir figure III.36.b). Nous avons donc réorienté l’échantillon de manière à ce qu’il fasse un angle de  $\sim 4^\circ$  entre l’axe  $c$  du ZnO et le champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  à 4 K (Voir figure III.36.c). Cette démarche est très importante car elle nous a permis d’étudier chacune des douze transitions RPE de ce complexe de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  séparément dans cette gamme de champ magnétique, et d’éliminer tout effet non-voulu, comme par exemple l’excitation simultanée de plusieurs raies RPE. De plus, l’angle  $\theta$  ne doit pas être trop loin de zéro, car les niveaux d’énergie de spins et les états propres de spins des deux complexes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  sont plus facilement interprétés en terme d’états de spins approximativement quantifiés le long de l’axe  $c$  aux faibles angles, comme l’illustre la figure III.30. La lecture des niveaux et l’identification des états de spin sont à faire en partant de la situation haut champ et en se rapprochant du champ de résonance en bande X.

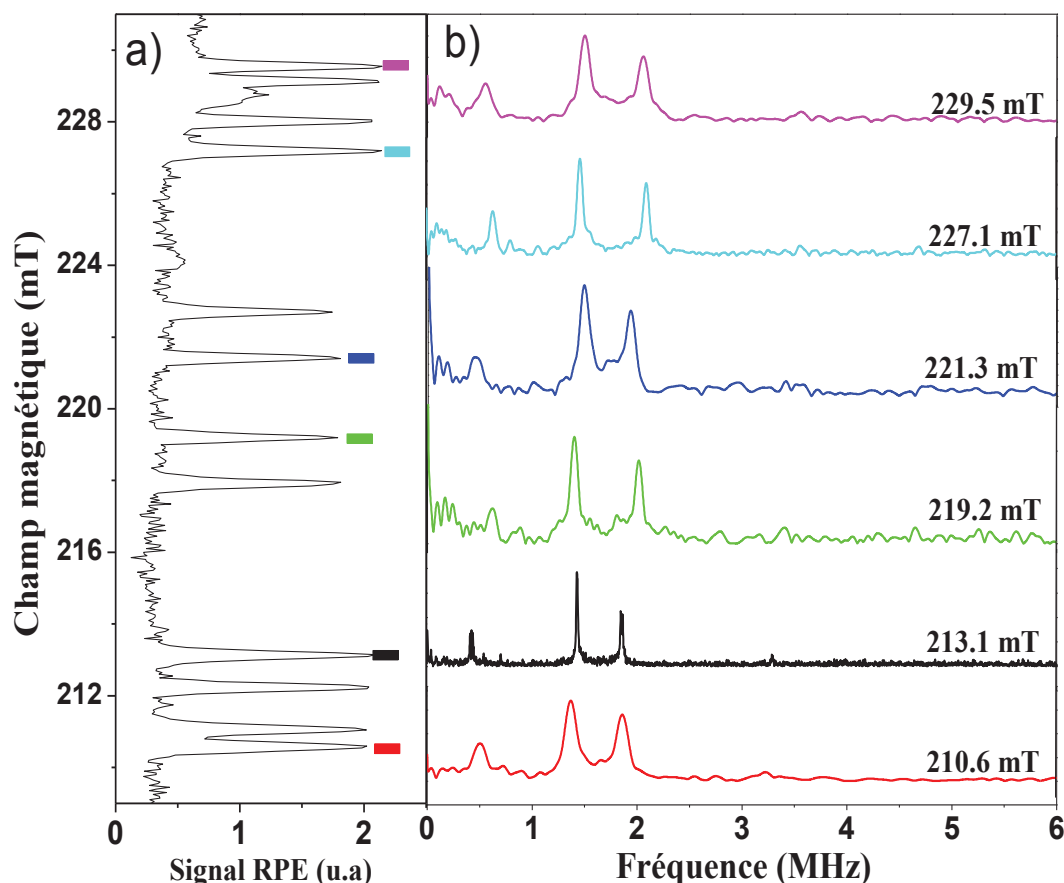
Pour des raisons de sélectivité de l’excitation (un pulse micro-onde long est plus sélectif spectralement), nous avons appliqué la séquence de pulses suivante : 64 ns-t-128 ns-t-écho, de sorte que la largeur d’excitation du premier pulse est équivalente à une gamme de champ d’excitation de  $\Delta B_0 \sim 5$  G, sachant que la largeur à mi-hauteur de chacune des 12 raies RPE (figure III.36.c) fait  $\sim 3.5$  G.



**Figure III.36:** Spectre RPE ‘Field Sweep’ du ZnO enregistré à basse température; **a)** à 29 K pour  $\theta \sim 2^\circ$ , séquence : 32 ns- $\tau$ -64 ns- $\tau$ -écho,  $\nu_{\text{mo}} = 9763$  MHz, Atténuation M-O de 20 dB, Temps de répétition (SRT) de 15 ms, et 150 moyens/scan, **b)** Un zoom de la zone à explorer du spectre **a)**, et **c)** à 4 K pour un angle  $\theta \sim 4^\circ$ , séquence : 64 ns- $\tau$ -128 ns- $\tau$ -écho  $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz, Atténuation M-O de 26 dB, Temps de répétition (SRT) de 50 ms, et 3 moyens/scan.

La figure III.37 présente les amplitudes des transformées de Fourier (TF) des différentes expériences d’ESEEM, effectuées sur plusieurs des 12 transitions RPE associées au même type de complexe de l’ion  $\text{Fe}^{3+}$ , le complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ , identifié plus loin. L’existence de 12 raies RPE distinctes résulte de l’existence de 12 sites magnétiquement non-équivalents pour ce complexe dans le ZnO, comme les études RPE précédentes l’ont montré [13]–[15]. Ces expériences ESEEM ont été enregistrées en

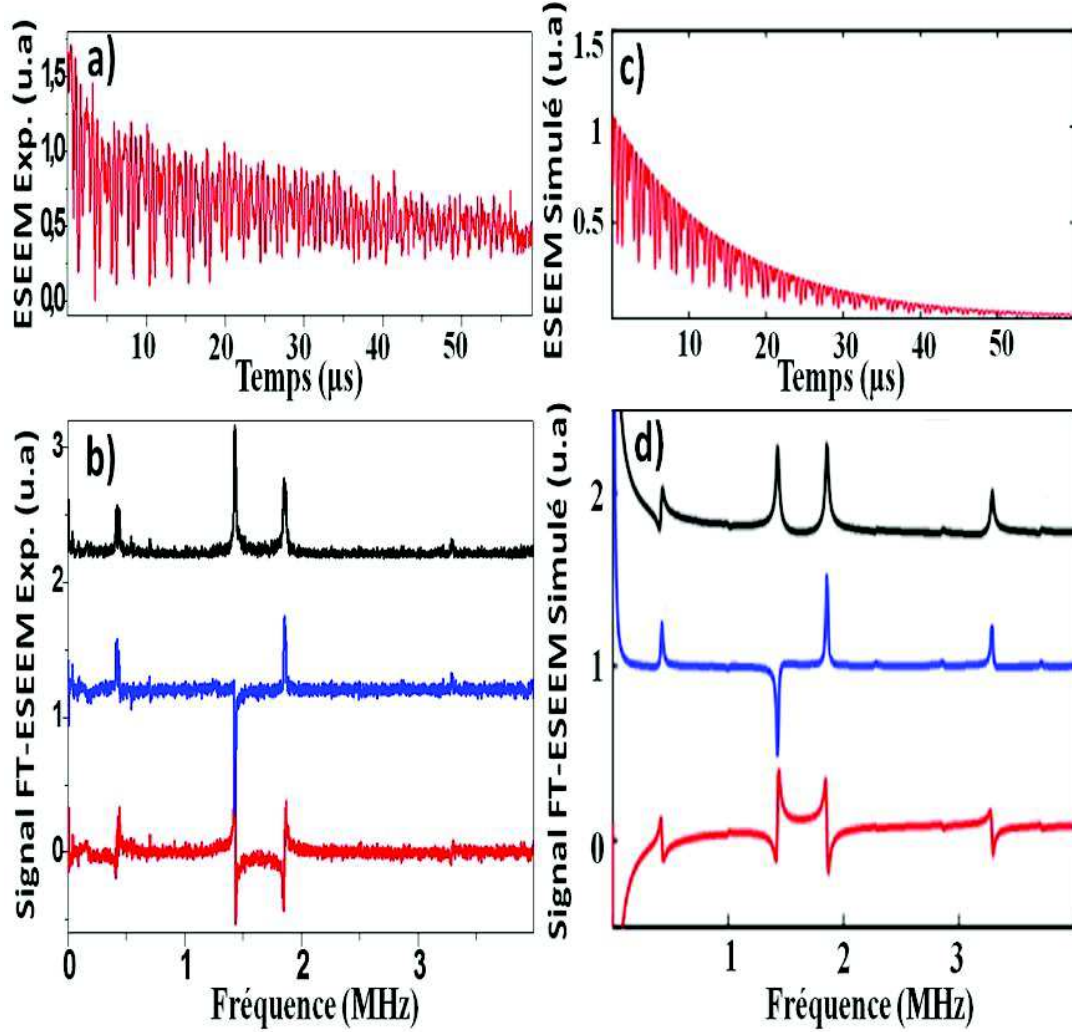
appliquant la séquence de pulses suivante: 64 ns-t-128 ns-t-écho à la température de 4 K et en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz), et pour un incrément de mesure valant 60 ns.



**Figure III.37:** **a)** Spectre RPE 'Field Sweep' montrant plusieurs transitions RPE de l'un des complexes de Fer,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ , à 4 K en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz) pour un angle  $\theta \sim 4^\circ$ , séquence : 64 ns- $\tau$ -128 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 26 dB, Temps de répétition (SRT) de 50 ms, et 3 moyens/scan. **b)** les amplitudes de la transformée de Fourier de l'ESEEM des raies RPE excitées et situées à : 210.6 mT (rouge), 213.1 mT (noir), 219.2 mT (vert), 221.3 mT (bleu), 227.1 mT (bleu claire), et 229.5 mT (violet).

Sur la figure III.37.b, nous pouvons constater que les transformées de Fourier (TF) des spectres ESEEM mesurés à différents champs de résonance donnent toutes quatre pics, situés aux mêmes fréquences. Cela nous assure que les 12 raies RPE du de la figure 37.a correspondent toutes au même complexe, le complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  comme on le verra plus loin. La figure 30 montre que cette raie RPE correspond à une transition RPE entre

les états de spin  $m_{s,z} = -3/2$  et  $m_{s,z} = -1/2$  du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ , les deux états étant quantifiés le long de l'axe  $c$  du  $\text{ZnO}$  würtzite (en première approximation car l'angle est faible, et proche de zéro).



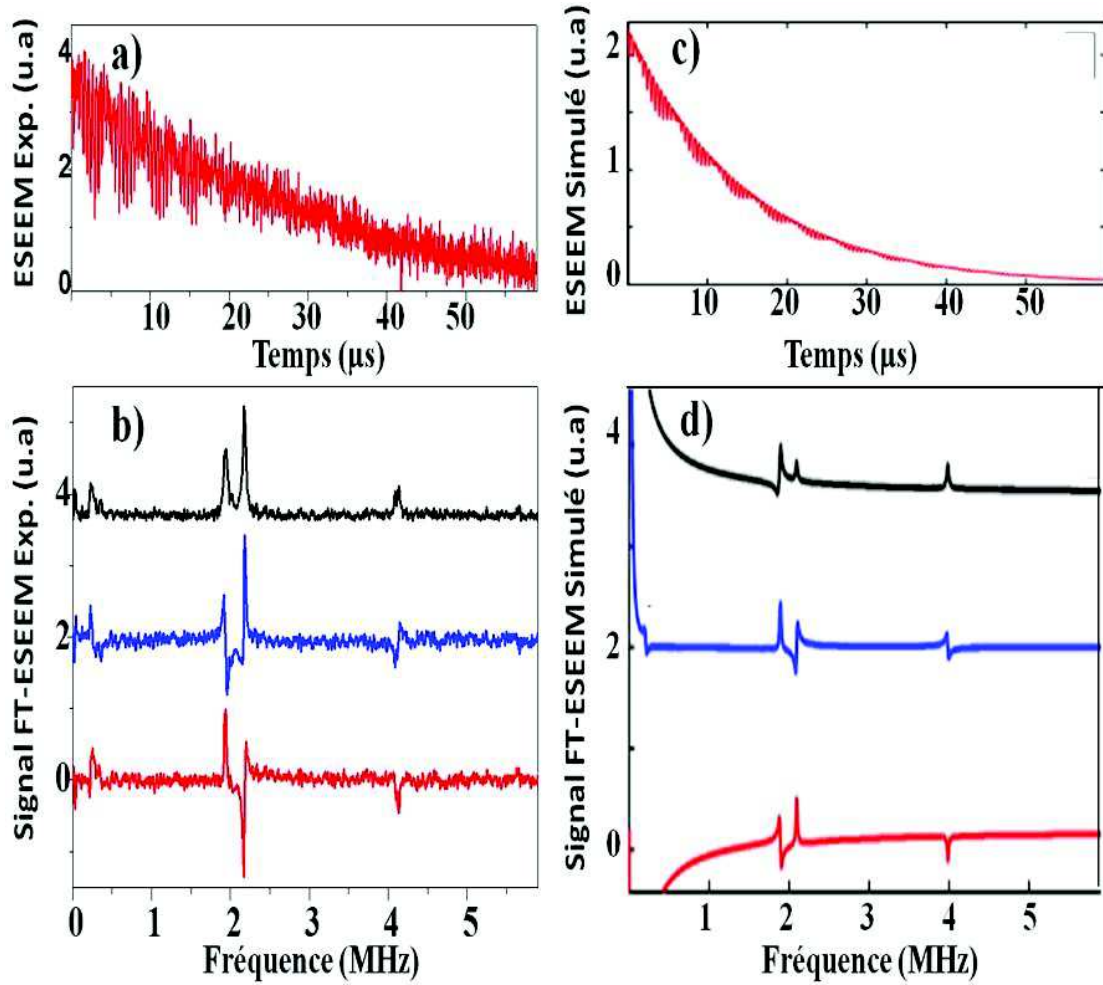
**Figure III.38:** **a)** Courbe ESEEM expérimentale de la raie RPE située à 213.1 mT du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  à 4 K en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz) pour  $\theta \sim 4^\circ$ , séquence : 64 ns- $\tau$ -128 ns- $\tau$ -écho ( $2\tau = 1$  μs), Atténuation M-O de 26 dB, Temps de répétition (SRT) de 50 ms, et 10 moyens/scan. **b)** les composantes de la transformée de Fourier de la courbe ESEEM expérimentale présentée en **a)** ; la partie imaginaire (en rouge), la partie réelle (en bleu), et l'amplitude (en noir). **c)** Simulation de la courbe ESEEM du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  avec  $T_{\text{decay}} = 15$  μs (pour élargir les pics sur la TF). **d)** les composantes de la transformée de Fourier de la courbe ESEEM simulée présentée en **c)** ; la partie imaginaire (en rouge), la partie réelle (en bleu), et l'amplitude (en noir).

Sur la figure III.38.a, nous présentons le spectre ESEEM obtenu (voir figure III.37.b) pour le complexe de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  en excitant la raie RPE situé à 213.1 mT en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz) pour un angle  $\theta \sim 4^\circ$ , à une température de 4 K (voir Figures III.32 et III.36), ainsi que l'amplitude, la partie réelle, et la partie imaginaire de sa transformé de Fourier (Figure III.38.b). La décroissance exponentielle sur laquelle se produit la modulation ESEEM a été soustraite au préalable. Nous présentons aussi la simulation numérique de cette courbe ESEEM (Figure III.38.c) et l'amplitude, la partie réelle, et la partie imaginaire de sa transformé de Fourier en (Figure III.38.d), sans soustraction préalable de la décroissance exponentielle sur laquelle se produit la modulation ESEEM.

Sur la figure III.39.a, une présentation identique est faite pour le complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  en excitant la raie RPE situé à 232.9 mT en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz) pour un angle  $\theta \sim 4^\circ$  (voir Figures III.32 et III.36). Les simulations sont également présentées. La figure III.30 montre que cette raie RPE correspond à la transition RPE entre les états de spin  $m_{s,z} = 1/2$  et  $m_{s,z} = 3/2$ , les deux états sont quantifiés le long de l'axe *c* du ZnO würtzite (en première approximation car l'angle est faible).

Sur les figures III.38.a et III.39.a, présentant les courbes ESEEM expérimentales, nous pouvons voir clairement la forte modulation de l'amplitude de l'écho de spins électroniques d'ions de  $\text{Fe}^{3+}$  complexés, qui est due aux spins nucléaires des atomes alcalins voisins.

Le complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}^+$  n'est pas traité dans cette étude car nous n'avons pas pu avoir une de ces raies RPE bien isolée des autres raies à angle non-nul, entre l'axe d'anisotropie *c* et le champ magnétique statique  $B_0$ , pour pouvoir étudier l'ESEEM et sa transformée de Fourier de ce complexe. Les groupes de D.V. Azamat et al. [14] et Y. S. Kutin et al. [15] via une étude RPE-ENDOR ont rapporté que ces complexes peuvent correspondre à des complexes de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$  ce qui peut permettre de dire que le complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{X}^+$  est probablement un complexe de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ .



**Figure III.39:** **a)** Courbe ESEEM expérimentale de la raie RPE située à 233.1 mT du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  à 29 K en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9763$  MHz) pour  $\theta \sim 2^\circ$ , séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho ( $2\tau = 1\mu\text{s}$ ), Atténuation M-O de 15 dB, Temps de répétition (SRT) de 10 ms, et 100 moyens/scan. **b)** les composantes de la transformée de Fourier de la courbe ESEEM expérimentale présentée en **a)** ; la partie imaginaire (en rouge), la partie réelle (en bleu), et l'amplitude (en noir). **c)** Simulation de la courbe ESEEM du  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  avec  $T_{\text{decay}} = 15$  us. **d)** les composantes de la transformée de Fourier de la courbe ESEEM simulée présentée en **c)** ; la partie imaginaire (en rouge), la partie réelle (en bleu), et l'amplitude (en noir).

L'analyse des réponses ESEEM a été faite selon la méthode proposée par A. Ponti et al. [61] pour simuler les expériences menées pour un spin nucléaire  $I > 1/2$ . Cette théorie montre que le signal temporel d'ESEEM d'un spin nucléaire  $I > 1/2$ , noté  $V(I, t)$  est relié au signal temporel d'ESEEM standard d'un spin nucléaire  $I = 1/2$  par la relation suivante :



$$V\left(I > \frac{1}{2}, t\right) = \frac{1}{2I+1} U_{2I} \left( V\left(I = \frac{1}{2}, t\right) \right)$$

où  $U_{2I}$  est le polynôme de Chebyshev de seconde espèce.

Cette théorie peut être appliquée à condition d'avoir un très faible couplage quadripolaire nucléaire [20], [61] pour les deux atomes alcalins (Cs et Na) impliqués dans ces deux complexes Fer/Alcalin dans le ZnO. Cette approximation est raisonnable ici car elle a été démontrée expérimentalement en bande W (95 GHz) dans une étude précédente par la spectroscopie ENDOR pulsée effectuée des complexes Fer/Lithium [15] semblables, et pour lesquels le couplage quadripolaire ne dépasse pas quelques kHz [15]. Elle est aussi justifiée par la qualité des simulations numériques présentées sur les figures III.38 et III.39. Pour le complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  avec  $^{133}\text{Cs}^+$  ayant un spin nucléaire  $I=7/2$  (100% d'abondance naturelle), on peut donc choisir le polynôme  $U_7$  et pour le complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  avec  $^{23}\text{Na}^+$  (100% d'abondance naturelle) ayant un spin nucléaire  $I=3/2$ , on peut donc choisir le polynôme  $U_3$ . La formule standard pour  $V\left(I > \frac{1}{2}, t\right)$  est :

$$V\left(I = \frac{1}{2}, t\right) = 1 - \frac{k}{4} f(t)$$

avec

$$f(t) = [2 - 2 \cos(\omega_\alpha t) - 2 \cos(\omega_\beta t) + \cos(\omega_- t) + \cos(\omega_+ t)]$$

où  $k$  est le paramètre de profondeur de modulation de l'ESEEM, qu'il est possible d'ajuster dans notre simulation. Dans l'expression de  $f(t)$ , on doit tenir compte du fait que nous avons effectué l'expérience ESEEM sur une des transitions RPE du haut spin  $S=5/2$  du complexe du  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans ce cas, comme cela est déjà bien connu en spectroscopie ESEEM [20], les quatre fréquences fondamentales de l'ESEEM sont alors données par les expressions suivantes dépendant de  $m_s$  et de  $m_s + 1$ :

$$\omega_\alpha = \sqrt{(\omega_I + m_s A_h)^2 + (m_s B_h)^2}$$

$$\omega_\beta = \sqrt{(\omega_I + (m_s + 1) A_h)^2 + ((m_s + 1) B_h)^2}$$



$\omega_+ = \omega_\alpha + \omega_\beta$  et  $\omega_- = \omega_\alpha - \omega_\beta$  avec  $A_h$  et  $B_h$ , deux composantes du tenseur de l'Hamiltonien de couplage hyperfin utile pour la description de l'ESEEM standard [20] (donné ici en MHz) and  $\omega_I = g_n \mu_n B_0$ , l'énergie Zeeman nucléaire (donnée ici en MHz).  $m_s$  et  $m_s + 1$  sont les valeurs associées aux états propres de spin de la transition RPE où l'ESEEM des Figures III.38 et III.39 est enregistré. En comparant les données expérimentales, les simulations de l'ESEEM et de la transformée de Fourier (TF), pour les deux complexes de Fer ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  dans ZnO, nous pouvons voir clairement que l'expérience et la simulation sont en très bon accord. Par conséquent, cette étude par ESEEM bande X nous a permis d'identifier les deux complexes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  du ZnO.

La spectroscopie ESEEM a donc pu montrer que les deux ions  $^{133}\text{Cs}^+$  et  $^{23}\text{Na}^+$  (100% d'abondance isotopique naturelle) sont les atomes accepteurs impliqués dans ces deux nouveaux complexes de Fer trouvés dans notre échantillon de ZnO hydrothermal monocristallin, ce matériau étant naturellement contaminé avec des atomes des métaux de transition et des atomes alcalins durant la croissance hydrothermale [59]. Nous voulons ici souligner que les valeurs des composantes du tenseur hyperfin  $A_h$  et  $B_h$  trouvées par les simulations numériques de L'ESEEM des deux complexes  $A_{h1} = B_{h1} = -0.358$  MHz et  $A_{h2} = B_{h2} = -1.1$  MHz, ne sont pas compatibles avec le fait de considérer uniquement le couplage dipolaire électron-noyau [20]. Par conséquent, le terme hyperfin dit de contact de Fermi, qui peut avoir une valeur négative ou positive [87], doit être introduit ici en plus du couplage dipolaire électron-noyau pour pouvoir interpréter les valeurs totales de  $A_h$  et  $B_h$  pour les deux complexes de Fer trouvées ici. L'analyse détaillée de ces deux paramètres  $A_h$  et  $B_h$  est au-delà de cette étude mais nous suggérons que des calculs DFT de ces deux composantes du tenseur hyperfin [87] pourraient être utiles pour obtenir plus de détails sur la structure électronique et géométrique de ces nouveaux complexes à compensation de charge dans le ZnO, les complexes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ . Plus particulièrement, il serait intéressant d'étudier un éventuel effet de polarisation des spins électroniques et la vraie nature de la distribution des charges sur les liaisons  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}^{2-}/\text{Alcalin}$ .

Ayant identifié les complexes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$  dans le ZnO, décrit leur Hamiltonien de spins électroniques et nucléaires, nous pouvons maintenant étudier les propriétés de la cohérence quantique des spins électroniques de ces deux complexes de Fer.

### III.III.3. Processus de Décohérence du complexe de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ dans le ZnO

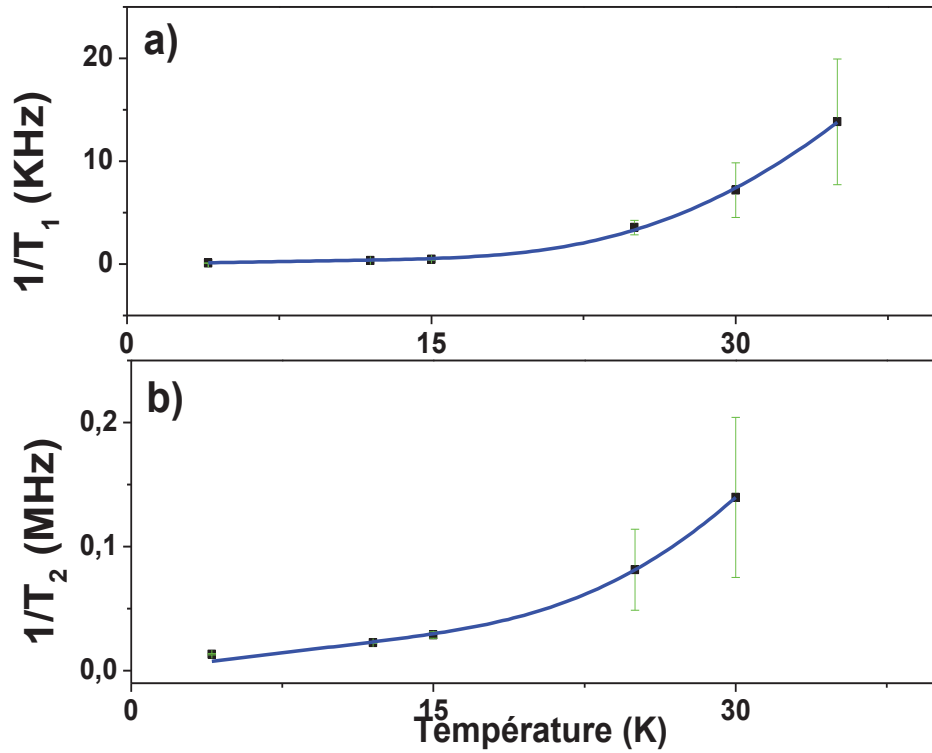
Nous nous concentrons ici sur l'étude de la dynamique de spin du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  dans notre échantillon de ZnO hydrothermal monocristallin. Plus précisément, toutes les mesures en RPE impulsionnelle présentées ici ont été effectuées en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz), pour un angle  $\theta$  de  $\sim 4^\circ$  entre l'axe  $\mathbf{c}$  du ZnO würtzite et la direction du champ  $\vec{B}_0$ , en excitant la raie RPE située à 213.1 mT (Figure III.36.c). Nous avons utilisé la même méthodologie que dans l'étude de la dynamique de spin des ions de  $\text{Mn}^{2+}$  et de  $\text{Co}^{2+}$  présentée dans le chapitre II. On constate l'indépendance du temps de décroissance exponentielle de l'écho de spin à  $T = 4$  K de ce complexe de Fer vis-à-vis de la durée du second pulse  $\tau_{p2}$  de la séquence d'écho de spin. Cette observation nous permet de dire que la diffusion instantanée est négligeable, au moins dans le domaine de température exploré [4, 35 K], ce qui nous permet de prendre le temps de mémoire  $T_m$  égal au temps de relaxation spin-spin  $T_2$ . Nous avons donc mesuré la dépendance de  $T_1$  et  $T_2$  en fonction de la température dans ce domaine de température. La figure III.40 schématise la variation de l'inverse des deux temps de relaxation, longitudinal et transversal, en fonction de la température. Les points expérimentaux ont été simulés par l'équation suivante :

$$\frac{1}{T_i} = A_i T + B_i \exp\left(-\frac{\Delta}{K_B T}\right) \quad (i = 1, 2)$$

où  $K_B$  est la constante de Boltzmann. Les paramètres de simulation de l'évolution des taux de relaxation du complexe de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  sont récapitulés dans le tableau suivant :

|                                 | <b>A</b>              | <b>B</b>      | <b><math>\Delta/K_B</math></b> | <b><math>R^2</math></b> |
|---------------------------------|-----------------------|---------------|--------------------------------|-------------------------|
| <b><math>1/T_1</math> (kHz)</b> | $(132 \pm 8) 10^{-4}$ | $724 \pm 119$ | $142 \pm 13$                   | 0.979                   |
| <b><math>1/T_2</math> (MHz)</b> | $(19 \pm 2) 10^{-4}$  | $7.6 \pm 6.2$ | $136 \pm 26$                   | 0.994                   |

La variation de l'inverse des temps de relaxation en fonction de la température se divise en deux parties, une variation linéaire à basse température qui correspond au processus de relaxation direct à un phonon, et une variation exponentielle qui correspond au processus de relaxation Raman avec deux phonons optiques avec une énergie d'activation  $\Delta \cong 12 \pm 1$  meV correspondant à l'énergie des phonons optiques transverses [7], [8], [42].



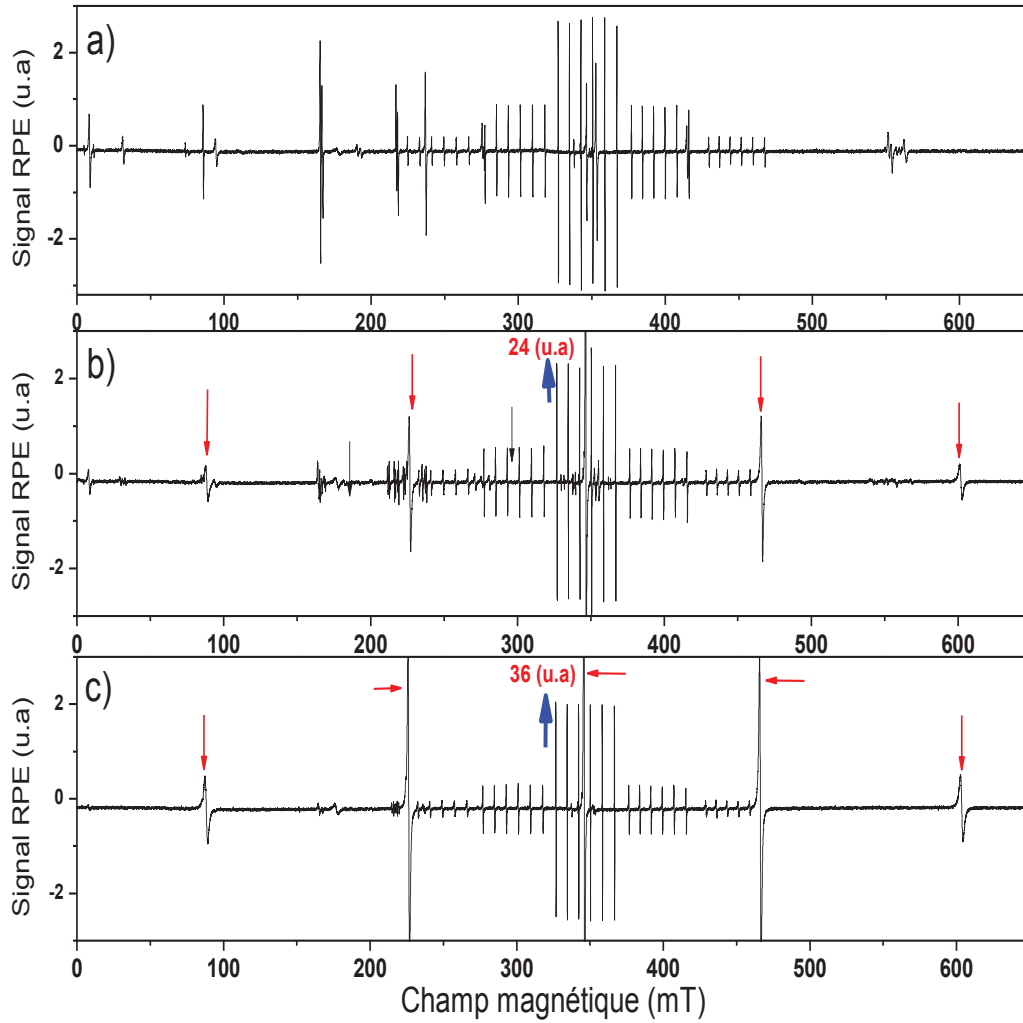
**Figure III.40:** Etude de la variation des taux de relaxation du spin des complexe de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ , excitant la raie RPE situé à 213.1 mT en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758$  MHz), **a)** longitudinal, séquence : 128 ns -64 ns- $\tau$ -128 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 26 dB, Temps de répétition (SRT) de 100 ms, 6 moyens/scan et **b)** transversal, en fonction de la température, séquence : 64 ns- $\tau$ -128 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 26 dB, Temps de répétition (SRT) de 50 ms, 10 moyens/scan : points expérimentaux (carrés noirs) et simulation (ligne bleue).

La comparaison des comportements en température des temps de relaxation  $T_1$  (T) et  $T_2$  (T) mesurés sur les complexes du Fer avec ceux des qubits de spins électroniques du  $\text{Fe}^{3+}$  isolé [8] et avec ceux des qubits de spins électroniques du  $\text{Mn}^{2+}$  isolé dans le ZnO

[7], révèle deux similitudes. La première est l'accélération de la relaxation de ces trois types de qubits de spins électroniques dès que l'énergie thermique ( $k_B T$ ) devient comparable ou supérieure à une énergie d'activation de 12 meV, ce qui correspond aux processus Raman à deux phonons optiques dans le ZnO. La deuxième est le comportement linéaire en température des taux de relaxation de ces divers qubits de spins à basse température. Ceci était attendu car le processus de relaxation à un seul phonon est un processus standard à basse température dans le ZnO comme dans les semi-conducteurs en général, où des phonons acoustiques peuvent avoir la même énergie que la séparation en énergie entre deux niveaux de spin électronique et donc engendrer une relaxation via les couplages spin-phonon.

#### **III.III.4. Identification des ions de $Fe^{3+}$ isolés dans le ZnO**

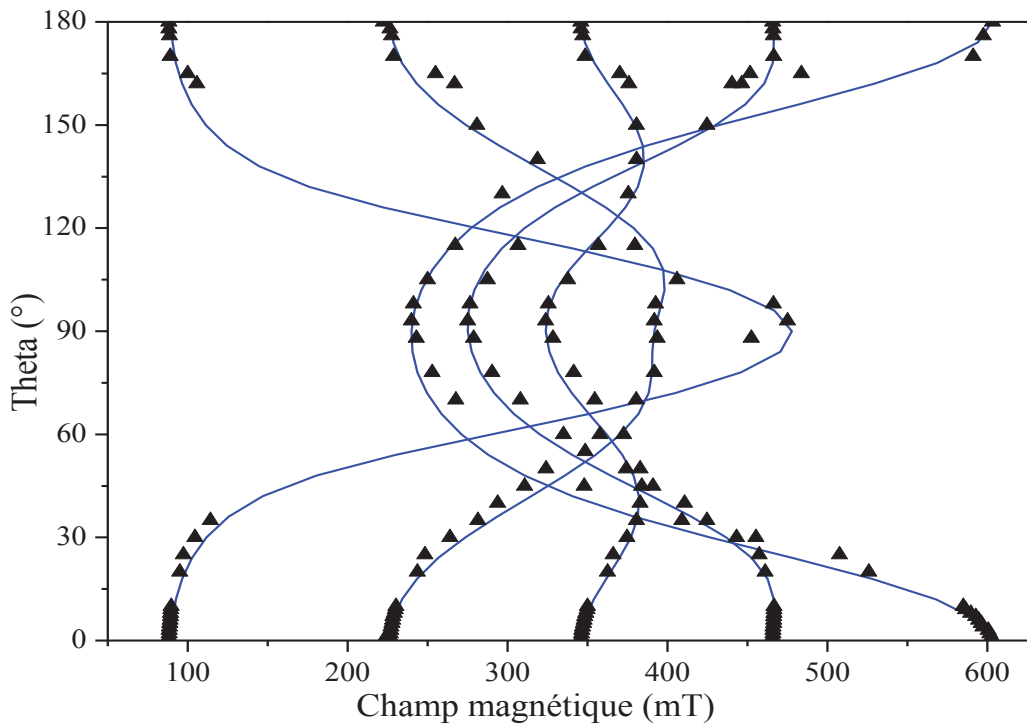
Nous rappelons qu'un des objectifs initiaux de cette étude était d'implanter des ions de Fer dans le ZnO pour produire et/ou contrôler les qubits de spins électroniques d'ions de Fer dans le ZnO. La figure III.41 montre l'évolution des spectres RPE après trois recuits successifs sous une atmosphère d'oxygène ; **i)** à 300°C pendant 15 minutes, **ii)** à 500°C pendant une heure, et **iii)** à 900°C pendant une heure. Jusqu'ici, nous avons étudié le cas de notre échantillon de ZnO dans son état après le premier traitement thermique à 300°C (Figure III.41.a). Dans la figure III.41, Nous pouvons aisément constater que les signaux correspondant aux complexes du  $Fe^{3+}/Cs^{+}$  et  $Fe^{3+}/Na^{+}$  sont fortement atténués après le recuit à 500°C (Figure III.41.b) jusqu'à leur quasi-disparition après le recuit à 900°C. Simultanément, l'intensité du spectre RPE associé aux ions de  $Fe^{3+}$  isolés dans le ZnO croît progressivement après le recuit à 500°C (Figure III.41.b et III.41.c).



**Figure III.41:** Spectres RPE-CW en mode continu à température ambiante, pour un angle  $\theta=0^\circ$ , puissance M-O de 2 mW et amplitude de modulation de 3 G, en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9715$  MHz), du ZnO recuit sous une atmosphère d'oxygène; **a)** à 300°C pour 15 minutes (flèche bleu (24 u.a) correspond à l'intensité de la raie centrale du  $\text{Fe}^{3+}$ ), **b)** à 500°C pour une heure, et **c)** à 900°C pour une heure (flèche bleu (36 u.a) correspondant à l'intensité de la raie centrale du  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Pour confirmer que les cinq raies RPE sont celles du  $\text{Fe}^{3+}$  isolé, non-présentes initialement dans le ZnO tel qu'il est reçu, nous avons mesuré la variation angulaire des cinq champs de résonance de ces cinq transitions RPE en bande X à température ambiante associées au  $\text{Fe}^{3+}$  isolé après le second recuit à 500°C. La simulation par EasySpin [23] de la variation angulaire des champs de résonance confirme que c'est bien le  $\text{Fe}^{3+}$  isolé qu'on observe dans les figures III.41.b et III.41.c. La simulation a été faite en

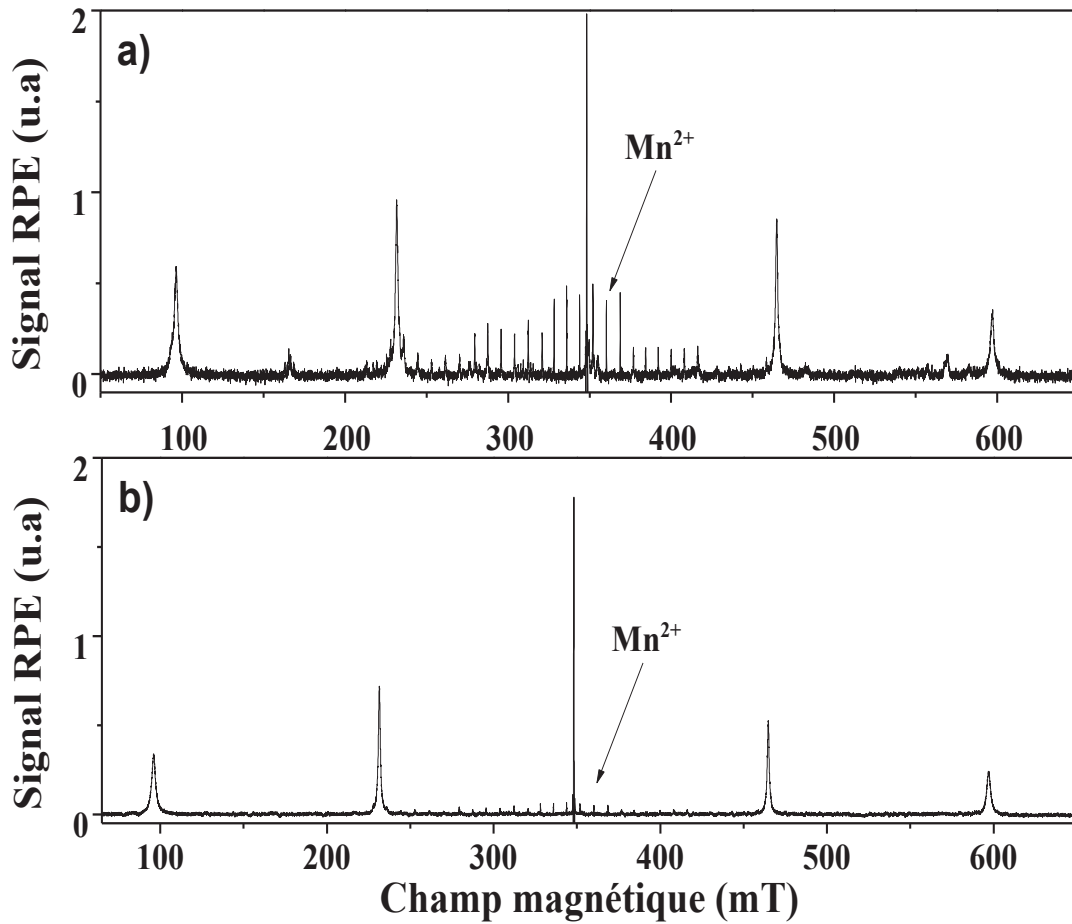
utilisant  $|D| = 1765 \text{ MHz} = 588 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $|a| = 102 \text{ MHz} = 34 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , et  $F = 0 \text{ MHz}$  (Figure III.42). A noter que la faible différence entre les paramètres décrivant l'Hamiltonien du  $\text{Fe}^{3+}$  isolé dans une étude précédente [8] et ceux trouvés dans cette étude peut être interprétée par les contraintes introduites dans notre échantillon de ZnO par l'implantation et/ou par les trois traitements thermiques effectués sur l'échantillon. On peut noter également sur la figure III.42 que, de 0 à  $180^\circ$ , la transition  $-1/2 \rightarrow +1/2$  présente deux périodes angulaires, donc quatre périodes angulaires de 0 à  $360^\circ$ . Ceci est dû au terme cubique d'ordre 4 de l'Hamiltonien de spin.



**Figure III.42:** Variation des champs de résonance en fonction de l'angle  $\theta$  entre le champ statique  $\mathbf{B}_0$  et l'axe  $\mathbf{c}$  du cristal ZnO à température ambiante, Puissance M-O de 2 mW et amplitude de modulation de 3 G, en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9715 \text{ MHz}$ ) des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés (triangles noirs), avec la simulation (lignes bleues) obtenue à l'aide d'EasySpin.

Compte tenu de l'implantation et des recuits successifs subis par l'échantillon de ZnO étudié ici, nous nous attendons également à une différence au niveau des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  mesurés pour les qubits de spins électroniques des ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans notre échantillon de ZnO avec ceux d'une étude précédente portant sur un

monocristal de ZnO hydrothermal non implanté et non recuit [8]. Nous avons donc mesuré les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  sur l'une des transitions RPE associées aux ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolé formé par recuit du ZnO hydrothermal (Figure III.43). A noter que les paramètres 'D et a' du couplage ZFS du  $\text{Fe}^{3+}$  isolé ne sont pas changés après le troisième traitement thermique à  $900^\circ\text{C}$ . La figure III.43 représente les spectres RPE 'Field sweep' du ZnO hydrothermal massique après le second et le troisième recuit. Les spectres sont enregistrés en appliquant la séquence impulsionnelle : 16 ns-t-32 ns-t-écho, à 4 K pour une atténuation micro-onde de 14 dB et un temps de répétition de 50 ms, en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9757 \text{ MHz}$ ).



**Figure III.43:** Spectres RPE en mode impulsionnel à 4 K, pour un angle  $\theta = 0^\circ$ , séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 14 dB, et Temps de répétition de 100 ms, 1 moyen/scan en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9757 \text{ MHz}$ ), du ZnO recuit sous une atmosphère d'oxygène pendant une heure; **a)** à  $500^\circ\text{C}$ , et **b)** à  $900^\circ\text{C}$ .

### III.III.5. Processus de décohérence des spins des ions $\text{Fe}^{3+}$ isolés dans le ZnO

Ayant identifié le  $\text{Fe}^{3+}$  isolé dans ZnO à partir du second recuit à  $500^\circ\text{C}$ , nous pouvons ainsi investiguer les propriétés de cohérence quantique du spin électronique de cet ion de transition dans le ZnO. Nous avons trouvé un comportement du taux de relaxation en fonction de la température,  $1/T_1(T)$ , presque similaire à celui des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés étudiés dans une étude précédente [8], similaire également à celui du complexe de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ , et à celui des ions de  $\text{Mn}^{2+}$  isolés étudiés dans le chapitre II [7]. Nous avons en effet trouvé une fois de plus, que le processus de relaxation à un phonon domine à basse température et que le processus Raman à deux phonons optiques domine à haute température, la dynamique de relaxation des spins des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans ZnO. On a trouvé également que  $T_2$  est un peu plus court pour les qubits de spin d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés étudiés dans notre ZnO implanté et recuit, en comparaison avec le  $T_2$  des qubits des spins d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés précédemment étudié [8] à basse température. Par exemple, pour  $\vec{B}_0$  parallèle à l'axe  $c$ , et en excitant la transition RPE entre  $m_{s,z} = -1/2$  et  $m_{s,z} = -3/2$ , situé à 464.6 mT (voir Figure III.43), nous mesurons  $T_1(\text{Fe}^{3+}, 4 \text{ K}) = 10,63 \pm 0.03 \text{ ms}$  et  $T_2(\text{Fe}^{3+}, 4 \text{ K}) = 75.2 \pm 0.1 \text{ } \mu\text{s}$  alors que J. Tribollet et al. [8] ont rapporté des temps de relaxation  $T_1(\text{Fe}^{3+}, 6 \text{ K}) = 9.6 \text{ ms}$ ,  $T_2(\text{Fe}^{3+}, 6 \text{ K}) = 100 \text{ } \mu\text{s}$  (voir Figure III.44).

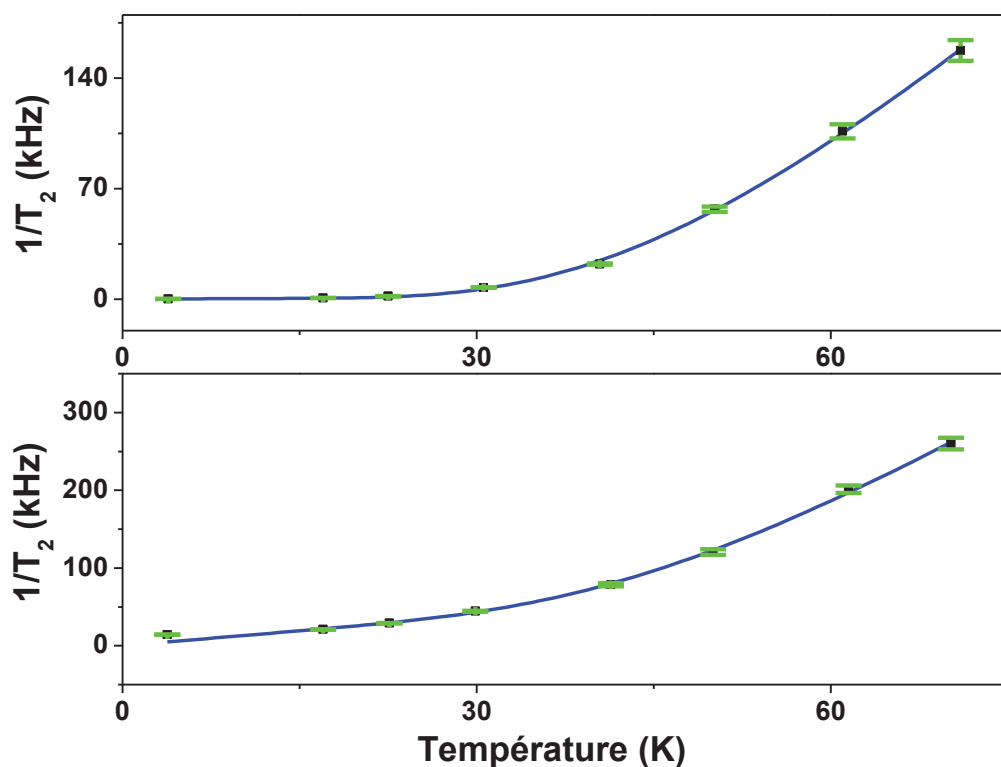
L'indépendance du temps d'amortissement de l'écho de spin des ions  $\text{Fe}^{3+}$  vis-à-vis de la durée du second pulse  $tp_2$  de la séquence de l'écho de spin mesurée à 4 K nous a permis de négliger la diffusion instantanée, au moins dans le domaine de température allant de 4 K à 70 K. Ceci nous permet de prendre le temps de mémoire  $T_m$  égal au temps de relaxation spin-spin  $T_2$ . Nous avons donc mesuré la dépendance de  $T_1$  et  $T_2$  en fonction de la température dans ce domaine de température. La figure III.44 schématise la variation des deux taux de relaxation, longitudinal et transversal, en fonction de la température. Les points expérimentaux ont été simulés par l'équation suivante :

$$\frac{1}{T_i} = A_i T + B_i \exp\left(-\frac{\Delta}{K_B T}\right) \quad (i = 1, 2)$$

Les paramètres de simulation de l'évolution des taux de relaxation du  $\text{Fe}^{3+}$  isolé sont récapitulés dans le tableau suivant ( $R^2$  est le coefficient de détermination) :



|               | A                  | B             | $\Delta/K_B$ | $R^2$ |
|---------------|--------------------|---------------|--------------|-------|
| $1/T_1$ (kHz) | $(3\pm 1) 10^{-2}$ | $1935\pm 121$ | $179\pm 5$   | 0.999 |
| $1/T_2$ (kHz) | $1.2\pm 0.1$       | $2460\pm 500$ | $187\pm 18$  | 0.997 |



**Figure III.44:** Etude de la variation des taux de relaxation en fonction de la température du spin des ions de  $Fe^{3+}$  isolés, excitant la raie RPE situé à 464.6 mT en bande X ( $\nu_{mo} = 9762$  MHz) avec une atténuation M-O de 14 dB,, **a)** longitudinale, séquence : 32 ns-t-16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Temps de répétition (SRT) de 100 ms, 1 moyen/scan et **b)** transversale, séquence : 16 ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Temps de répétition (SRT) de 40 ms, 10 moyens/scan ; points expérimentaux (carrés noirs) et simulation (ligne bleue).

La variation de l'inverse des temps de cohérence du  $Fe^{3+}$  isolé en fonction de la température est, comme on l'a déjà dit plus haut, similaire avec celle du complexe de  $Fe^{3+}/Cs^{+}$ , avec celle du  $Mn^{2+}$ , et avec celle du  $Fe^{3+}$  isolé dans le ZnO étudié par J. Tribollet et al. [8]. Une variation linéaire à basse température correspond au processus de

relaxation direct à un phonon, et une variation exponentiellement activée correspond au processus de relaxation de Raman avec deux phonons optiques mais avec toutefois une énergie d'activation  $\Delta \cong 15 \pm 1$  meV. Cette énergie d'activation devrait correspondre à l'énergie des phonons optiques transverses du ZnO massif [7], [8], [42]. Elle est ici supérieure à la valeur trouvée pour les ions de  $\text{Mn}^{2+}$  isolés et pour les complexes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ , également avancée pour les ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés [8]. L'origine de cette différence d'énergie d'activation est peu claire ici. Elle résulte probablement des traitements thermiques effectués sur cet échantillon. Une autre hypothèse consisterait à penser qu'il s'agit des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés implantés sous la surface du ZnO et activés par les recuits. C'était l'objectif de départ de l'étude de l'implantation en ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Ces ions  $\text{Fe}^{3+}$ , bien que considérés comme isolés, doivent alors se situer dans une zone sous la surface du ZnO fortement contrainte et éventuellement encore pleine de défauts cristallins. Cependant, les recuits à 500°C et à 900°C qui ont été nécessaires expérimentalement pour activer ces qubits de spins d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  ont probablement fait diffuser ces mêmes ions  $\text{Fe}^{3+}$  implantés vers le coeur du ZnO. Il est donc peu probable qu'on observe encore après ces recuits un signal provenant de la couche initialement implantée en fer située sous la surface. La première hypothèse est donc à privilégier. La stratégie d'implantation en Fer et recuit sous oxygène du ZnO hydrothermal semble donc également peu favorable à la production de qubits de spins d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  sous la surface du ZnO compte tenu des hautes températures de recuit nécessaires à leur activation électronique, comme l'a montré notre étude.

### III.III.6. Oscillation de Rabi des spins d'ions $\text{Fe}^{3+}$ dans le ZnO

En suivant la méthodologie déjà exposée dans le chapitre II, nous avons mesuré l'oscillation de Rabi des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans ZnO pour la transition RPE entre les états  $m_{s,z} = -1/2$  et  $m_{s,z} = -3/2$ , située à 464.6 mT (voir Figure III.43), après les deux recuits à 500°C et 900°C. La figure III.45 montre les mesures des oscillations de Rabi des spins d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans le ZnO, pour les deux recuits à 500°C et 900°C obtenus à  $T = 4$  K. Afin d'extraire le temps d'amortissement  $T_R$  de l'oscillation de Rabi du spin d'ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés après les deux recuits, nous avons simulé les données par l'équation suivante :

$$M_x = A + B \exp(-t_{\text{nu}}/T_R) \cos(\Omega_R t_{\text{nu}})$$

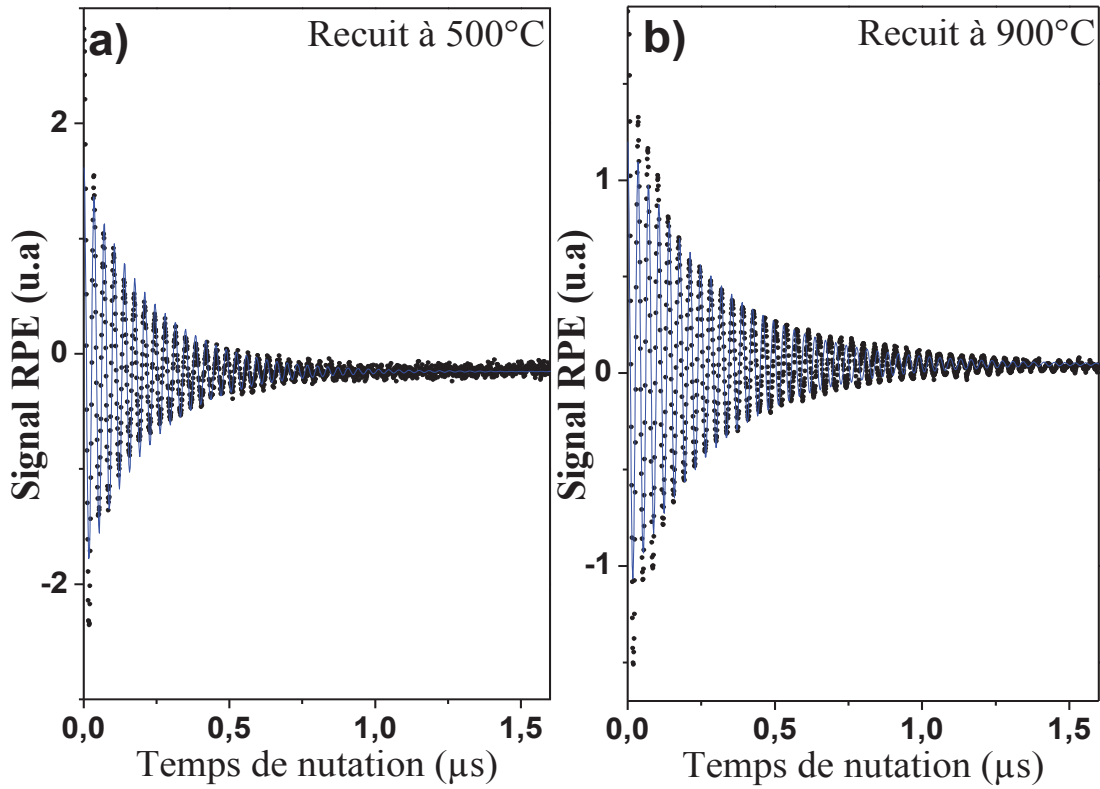
Dans cette expression,  $T_R$  est le temps d'amortissement de l'oscillation de Rabi,  $\Omega_R$  est la pulsation de Rabi, et  $t_{\text{nu}}$  correspond à la durée du premier pulse de l'expérience de nutation.

Les paramètres de simulation des oscillations de Rabi d'ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés sont récapitulés dans le tableau suivant ( $R^2$  est le coefficient de détermination):

|                                                              | A (u.a)              | B (u.a)              | $T_R$ (ns) | $\Omega_R$ (rd.s <sup>-1</sup> ) | $R^2$ |
|--------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|------------|----------------------------------|-------|
| $\text{Fe}^{3+}$ ( $T_{\text{recuit}} = 500^\circ\text{C}$ ) | $(-1.5 \pm 0.2)10^4$ | $(18 \pm 1)10^4$     | 221        | $360.4 \pm 1.8$                  | 0.87  |
| $\text{Fe}^{3+}$ ( $T_{\text{recuit}} = 900^\circ\text{C}$ ) | $4624 \pm 353$       | $(11.7 \pm 0.1)10^4$ | 270        | $355.6 \pm 1.5$                  | 0.7   |

Nous avons montré précédemment que la disparition progressive des complexes de fer au cours de recuits successifs s'accompagnait de l'apparition du signal RPE des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés. On peut donc envisager que les deux derniers traitements thermiques ont provoqué la diffusion d'ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Na}^+$  dans la matrice ZnO, voire également la diffusion des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , et ont donc conduit à la formation des ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés. Nous rappelons aussi que nous avons trouvé pour les ions de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  isolés dans le ZnO étudiés dans le chapitre II que l'amortissement de l'oscillation de Rabi peut avoir pour origine le couplage dipolaire magnétique entre les qubits de spins électroniques identiques et proches, manipulés de manière cohérente et simultanée par les micro-ondes. Une autre hypothèse restait toutefois l'inhomogénéité du champ micro-onde  $\mathbf{B}_1$  dans la cavité micro-onde au niveau de l'échantillon macroscopique. Nous avons trouvé ici aux deux différentes températures de recuit pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés:  $T_R(T_{\text{recuit}} = 500^\circ\text{C}, T = 4 \text{ K}) \cong 221 \text{ ns}$  et  $T_R(T_{\text{recuit}} = 900^\circ\text{C}, T = 4 \text{ K}) \cong 270 \text{ ns}$  (Figure III.45). A noter que les temps d'amortissement trouvés dans le chapitre précédent pour les ions de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  et ceux ci sont très proches, ce qui peut tout autant consolider l'hypothèse d'un amortissement des oscillations dû aux couplages dipolaires et au micro-ondes appliquées, à condition de considérer que les concentrations en spins sont voisines dans les différentes études en RPE impulsionnelle, mais cela peut aussi consolider l'hypothèse

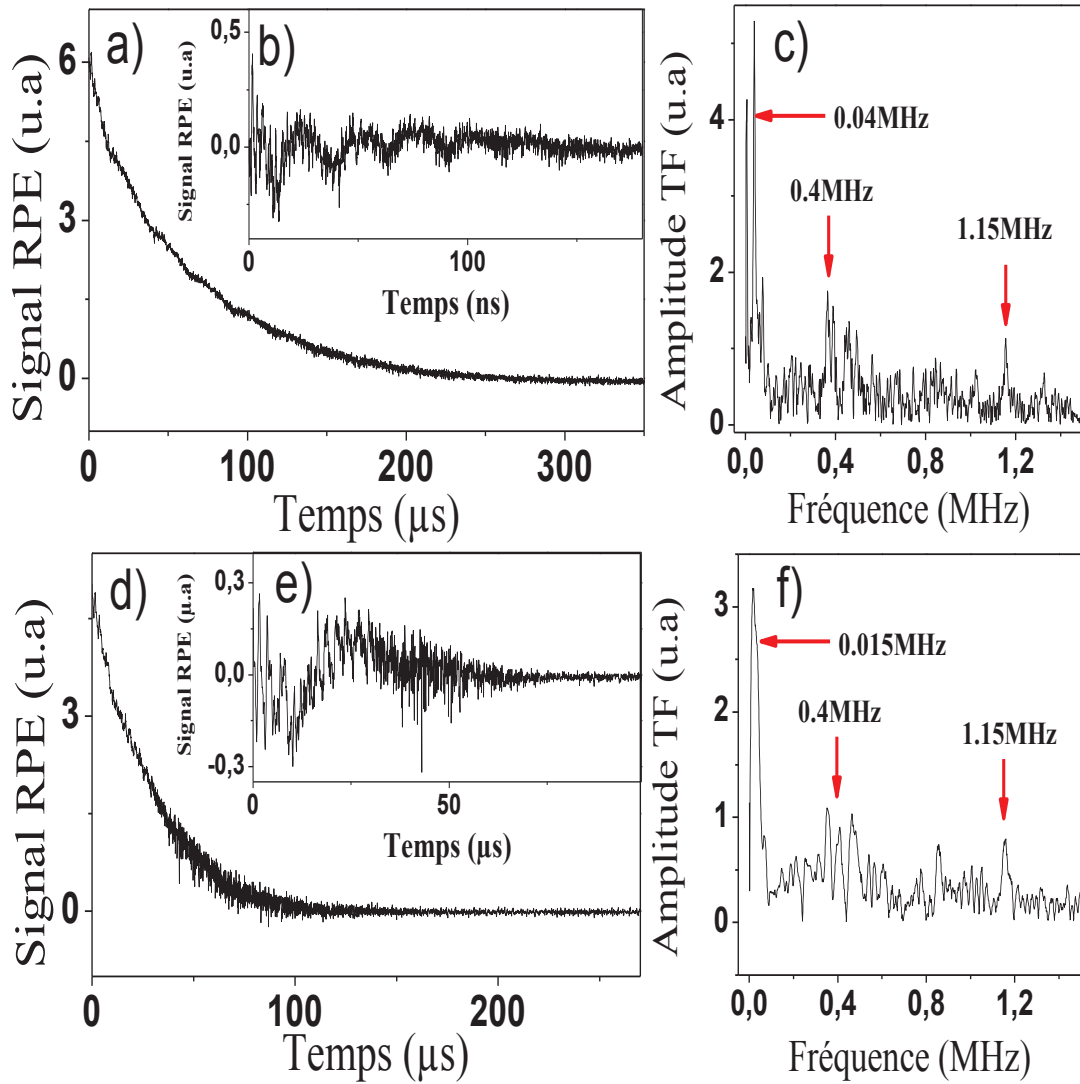
d'un amortissement des oscillations de Rabi du à l'inhomogénéité du champ micro-onde  $B_1$  dans la cavité micro-onde au niveau de l'échantillon. Nous constatons aussi que la fréquence de Rabi est identique et celle trouvée pour les ions de transition  $Mn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  dans le ZnO ainsi que pour l'ion de  $Fe^{3+}$  isolé,  $\nu_R \sim 60$  MHz (voir Figure II. 27). Cette dernière nous permet ainsi de déterminer un champ micro-onde  $B_1$  qui est de l'ordre de  $\sim 9.55$  G pour la transition RPE entre  $S=5/2, m_s=-1/2$  et  $S=5/2, m_s=-3/2$  des spins électroniques des ions de  $Fe^{3+}$  ( $g_{\perp} = g_{\parallel} = 2.006$ ) pour le but d'avoir une séquence de  $P_{nut} \leftrightarrow t \leftrightarrow \frac{\pi}{2} \leftrightarrow \tau \leftrightarrow \pi \leftrightarrow \tau \leftrightarrow \text{écho}$  (Figure III.45).



**Figure III.45 :** Etude de la variation de l'aimantation transverse en fonction de la durée du premier pulse de nutation ( $t_{nu}$ ) à  $T = 4$  K des ions de  $Fe^{3+}$  isolés, excitant la raie RPE située à 464.6 mT en bande X ( $\nu_{mo} = 9760 \pm 3$  MHz), séquence  $P_{nut}-t-16$  ns- $\tau$ -32 ns- $\tau$ -écho, Atténuation M-O de 16 dB, et 30 moyens/scan; dans le ZnO recuit pendant une heure sous une atmosphère d'oxygène ; **a)** à 500°C et **b)** à 900°C.

### III.III.7. Estimation du couplage dipolaire moyen entre spins d'ions $Fe^{3+}$

Dans les expériences de mesure de la décroissance de l'écho de Hahn des ions de  $\text{Fe}^{3+}$ , réalisées à  $T = 4 \text{ K}$ , avec des petits incréments en temps et en améliorant la statistique, en excitant la transition RPE entre  $m_{s,z} = -1/2$  et  $m_{s,z} = -3/2$ , située à  $464.6 \text{ mT}$  (voir Figure III.43), pour les deux traitements thermiques successifs à  $500^\circ\text{C}$  et à  $900^\circ\text{C}$ , nous avons observé une petite oscillation sur la décroissance exponentielle de l'amplitude de l'écho de spin (Figures III.46.a et III.46.d). Après avoir soustrait cette exponentielle décroissante, l'oscillation est apparue plus clairement (Figure III.46.b et III.46.e). L'amplitude de la transformée de Fourier de cette oscillation (Figure III.46.c et III.46.f) révèle alors l'existence de trois pics en fréquence. Aucun d'entre eux ne correspond à un effet standard de type ESEEM (voir chapitre I). En d'autres termes, les pics que nous avons obtenus ne correspondent pas à des fréquences de précession de spins nucléaires de noyaux de  $^{67}\text{Zn}$  par exemple, ni d'autres noyaux d'impuretés alcalins, comme  $^{133}\text{Cs}$  ou  $^{23}\text{Na}$  éventuellement présentes dans le  $\text{ZnO}$  monocristallin étudié, car le pic observé à  $0.04 \text{ MHz}$  est trop bas en fréquence pour correspondre à des fréquences de précession de spins nucléaires. Une autre explication possible est alors que cette oscillation reflète un autre type de couplage magnétique, très faible, entre les spins électroniques d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  observés sur une résonance donnée. Cela peut donc être le résultat d'un couplage dipolaire magnétique entre deux spins d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  de même fréquence de résonance, séparés par une grande distance  $d$ . Nous avons estimé ainsi qu'une distance  $d = 10.8 \text{ nm}$  correspond au pic à  $0.04 \text{ MHz}$  pour le recuit à  $500^\circ\text{C}$  alors que pour le troisième recuit à  $900^\circ\text{C}$  le pic le plus intense est centré à  $0.015 \text{ MHz}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $0.039 \text{ MHz}$  et qui correspond approximativement à une distance  $d$  entre  $10 \text{ nm}$  et  $15 \text{ nm}$ . La concentration effective  $C_{\text{eff}}$  correspondante au pic  $0.004 \text{ MHz}$  est de l'ordre de  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Cela conforte également l'interprétation précédente du sur-amortissement des oscillations de Rabi comme étant probablement dû à des effets de concentration en spins électroniques et donc à des couplages dipolaires modulés par les micro-ondes appliquées, mêmes lorsque ces couplages sont faibles.



**Figure III.46 :** **a)** Décroissance de l'écho de spins de l'ion de  $\text{Fe}^{3+}$  isolé dans le ZnO modulée par le couplage dipolaire électron-électron à  $T = 4 \text{ K}$ , excitant la transition situé à  $464.6 \text{ mT}$  en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758 \pm 5 \text{ MHz}$ ), séquence :  $16 \text{ ns}-\tau-32 \text{ ns}-\tau$ -écho, Atténuation M-O de  $14 \text{ dB}$ , Temps de répétition (SRT) de  $40 \text{ ms}$ , et  $10$  moyens/scan, du ZnO subissant un recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant une heure sous l' $\text{O}_2$ , **b)** la même courbe après la soustraction de l'exponentielle décroissante, et **c)** l'amplitude de la transformée de Fourier de **b)**. **d)** Décroissance de l'écho de spins de l'ion de  $\text{Fe}^{3+}$  isolé dans le ZnO modulée par le couplage dipolaire électron-électron à  $T = 4 \text{ K}$ , excitant transition situé à  $464.6 \text{ mT}$  en bande X ( $\nu_{\text{mo}} = 9758 \pm 5 \text{ MHz}$ ), séquence :  $16 \text{ ns}-\tau-32 \text{ ns}-\tau$ -écho, Atténuation M-O de  $14 \text{ dB}$ , Temps de répétition (SRT) de  $100 \text{ ms}$ , et  $10$  moyens/scan, du ZnO subissant un recuit à  $900^\circ\text{C}$  pendant une heure sous l' $\text{O}_2$ , **e)** la même courbe après la soustraction de l'exponentielle décroissante, **f)** la transformée de Fourier de **e)**.

### III.IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons identifié deux nouveaux complexes de Fer dans le ZnO monocristallin hydrothermal :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}^+$ . Cette identification est basée sur l'analyse de la variation angulaire de leurs champs de résonance RPE en bande X et Q et sur l'analyse des expériences de spectroscopie ESEEM. Le premier complexe est associé à un spin  $S=5/2$  d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$ , substitué à un ion  $\text{Zn}^{2+}$ , et qui est couplé avec le spin nucléaire  $I=7/2$  d'un ion  $^{133}\text{Cs}^+$  voisin, via l'interaction hyperfine. Le second complexe est associé à un spin  $S=5/2$  d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$  substitué à un ion  $\text{Zn}^{2+}$  qui est couplé avec le spin nucléaire  $I=3/2$  d'un ion  $^{23}\text{Na}^+$  voisin, via l'interaction hyperfine. Ces deux complexes forment des paires donneur-accepteur à compensation de charge dans le réseau wurtzite du ZnO. Nous avons montré que ces deux complexes pouvaient être d'excellents qubits, vu les temps de cohérence et de relaxation longitudinale mesurés à basse température,  $T_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+, 4 \text{ K}) = 12 \text{ ms}$ ,  $T_2(\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+, 4 \text{ K}) = 87 \text{ }\mu\text{s}$ , assez long pour le traitement quantique de l'information.

Nous avons ensuite montré que des traitements thermiques, sous une atmosphère d'oxygène sur le ZnO monocristallin, font disparaître progressivement les complexes de fer et apparaître progressivement et simultanément le  $\text{Fe}^{3+}$  isolé, à cause probablement de la diffusion des atomes des métaux alcalins et/ou des métaux de transitions dans la matrice ZnO. L'étude alors menée de la cohérence des spins d'ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans ce ZnO implanté en fer et recuit, a démontré un temps de cohérence  $T_2(\text{Fe}^{3+}, 4 \text{ K}) = 75.2 \text{ }\mu\text{s}$  assez long pour le calcul quantique et de l'ordre de grandeur de celui des qubits de spins électroniques des ions  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ . Les ions de  $\text{Fe}^{3+}$  isolés étudiés ici ont cependant un temps d'amortissement de l'oscillation de Rabi ( $\sim 300 \text{ ns}$ ) court et similaire à celui des ions de  $\text{Mn}^{2+}$  et de  $\text{Co}^{2+}$ , même à très basse température. L'étude effectuée sur les qubits d'ions de  $\text{Fe}^{3+}$  dans le ZnO subissant un recuit à  $500^\circ\text{C}$ , montre que la diffusion instantanée est négligeable même à  $4 \text{ K}$ , et qu'alors, ce sont les processus de décohérence dus au processus direct à un seul phonon et au processus Raman à deux phonons optiques qui dominent la décohérence des spins, du moins dans la gamme de température allant de  $4 \text{ K}$  à  $70 \text{ K}$ .

En dépit d'un tenseur d'anisotropie magnétique de symétrie plus basse dans le cas du complexe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$  que dans le cas de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  isolé, les temps de relaxation des spins électroniques mesurés à basse température sont très semblables pour les deux types de qubits de spins présents dans tout le volume du cristal de ZnO, qui sont respectivement de  $T_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+, 4\text{ K}) = 12\text{ ms}$ ,  $T_2(\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+, 4\text{ K}) = 87\text{ }\mu\text{s}$  et  $T_1(\text{Fe}^{3+}, 4\text{ K}) = 11\text{ ms}$ ,  $T_2(\text{Fe}^{3+}, 4\text{ K}) = 75\text{ }\mu\text{s}$ . On en conclut donc que l'anisotropie magnétique, qu'elle soit axiale ou rhombique (multiaxiale), n'a que peu d'effet sur la décohérence des qubits de spins électroniques tant que sa valeur absolue reste modérée. C'est donc plus l'amplitude de l'anisotropie magnétique que sa symétrie qui contrôle la décohérence des qubits de spins  $S > 1/2$ .



**CHAPITRE IV: Etude théorique de l'effet de l'anisotropie magnétique du type ZFS sur la phase géométrique pour un système ayant un spin  $S > 1/2$  et application aux ions de transition  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans ZnO monocristallin.**

---

#### IV.I. Introduction

La phase de Berry (relative à des états quantiques stationnaires) constitue un complément au théorème adiabatique standard. Ce dernier énonce que si les paramètres d'un Hamiltonien varient arbitrairement lentement, le nombre quantique principal d'un état stationnaire est un invariant. Le point nouveau mis en évidence par Berry [3] est que l'évolution de la variable conjuguée (la phase) n'est pas uniquement dynamique, c'est-à-dire fixé par le Hamiltonien instantané. Il s'y ajoute une dérivée géométrique entièrement déterminée par le chemin suivi dans l'espace des paramètres de l'Hamiltonien. C'est cette partie géométrique qu'on appelle (dans le cas d'une évolution cyclique et adiabatique) la phase de Berry. Elle permet de définir, sur l'espace des états quantiques, une notion de transport géométrique. La phase de Berry a été étendue par exemple à des états quantiques dégénérés [62], à des évolutions non adiabatiques et non cycliques [63], non Hamiltoniennes, non linéaires ; Des connections ont été établies avec des problèmes théoriques connus comme les anomalies en théorie quantique des champs ou les statistiques fractionnaires en physique du solide ; Des vérifications expérimentales ont été faites dans des domaines aussi variés que la physique nucléaire et la résonance magnétique nucléaire, la physique atomique ou l'optique [64], et récemment en résonance paramagnétique électronique [4], [5]. L'effet d'interactions se manifeste dans les solides sur la phase géométrique de Berry a été peu abordé dans la littérature, comme l'effet du couplage d'échange entre les moments de spins [65], [66], ou l'effet du couplage spin-orbite [67]. Ainsi, en tenant compte du couplage d'échange entre les spins, une dérive géométrique supplémentaire apparaît, qui est due au couplage d'échange anisotrope [65], [66].

L'effet de l'éclatement en champ nul, ou 'Zero Field Splitting (ZFS)', sur la phase géométrique adiabatique de Berry n'a pas été abordé dans la littérature, alors que cette interaction, à l'instar de l'interaction d'échange, est une interaction anisotrope par nature, elle se manifeste dans tous les systèmes ayant un spin effectif  $S > \frac{1}{2}$ . Le couplage ZFS peut avoir deux contributions ; une contribution du premier ordre qui vient principalement du champ cristallin ou l'interaction dipolaire entre les moments de spins, et une contribution de second ordre qui vient du couplage spin-orbite [45].

Dans ce chapitre, nous adopterons le point de vue de Berry [3] pour étudier l'évolution d'un système quantique de  $N$  spins, décrite par l'Hamiltonien  $\hat{H}(\vec{R}(t))$  dépendant de paramètres  $\vec{R}(t)$  qui varient lentement en fonction du temps. Nous montrerons que pour un système de spin  $S > 1/2$ , l'état évolué acquiert en plus de la phase usuelle (dynamique et géométrique de Zeeman) une dérive géométrique supplémentaire due à l'interaction de type ZFS. Nous terminerons ce chapitre par une étude perspective visant à mettre en évidence ces effets expérimentalement via la spectroscopie de RPE.

#### IV.II. La phase géométrique de Berry

En étudiant l'évolution des systèmes physiques quantiques régis par un Hamiltonien dépendant de paramètres qui varient très lentement en fonction du temps, Berry [3] a découvert un effet géométrique relatif à la phase des états stationnaires. Cet effet apporte un complément important à l'énoncé du théorème adiabatique [68], [69] qui stipule qu'un système initialement dans un état stationnaire non dégénéré, repéré par un ensemble donné de nombres quantiques, restera dans un état spécifié par les mêmes nombres quantiques lors d'une évolution adiabatique. Pour fixer les notions, soit  $\hat{H}(\vec{R}(t))$  un Hamiltonien admettant des vecteurs propres non dégénérés  $\{|n, \vec{R}(t)\rangle\}$  et des valeurs propres  $E_n(\vec{R}(t))$

$$\hat{H}(\vec{R}(t)) |n, \vec{R}(t)\rangle = E_n(\vec{R}(t)) |n, \vec{R}(t)\rangle.$$

La formulation usuelle du théorème adiabatique exprime que l'état initial  $\Psi(0) = |n, \vec{R}(0)\rangle$  qui est un état propre de l'Hamiltonien  $\hat{H}(\vec{R}(t))$  à l'instant  $t=0$ , évolue en un état  $|\Psi(t)\rangle$  qui, à tout instant, reste état propre de l'Hamiltonien  $\hat{H}(\vec{R}(t))$ . La phase  $\varphi_n(t)$  de cet état définie par rapport aux états de référence  $|n, \vec{R}(t)\rangle$  est donnée par :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{i\varphi_n(t)} |n, \vec{R}(t)\rangle$$

La remarque de Berry est que cette phase est entièrement déterminée si on impose à  $|\Psi(t)\rangle$  de satisfaire l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}(\vec{R}(t)) \cdot |\Psi(t)\rangle = i \hbar \frac{d}{dt} (|\Psi(t)\rangle)$$

En moyenne, c'est-à-dire en projetant cette égalité sur l'état  $|\Psi(t)\rangle$  lui-même,

$$\langle \Psi(t) | \hat{H}(\vec{R}(t)) | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(t) | i \hbar \frac{d}{dt} | \Psi(t) \rangle.$$

On obtient alors une expression explicite pour  $\varphi_n(t)$  qui contient deux termes :

$$\varphi_n = [\delta_n(t) + \gamma_n(t)].$$

Le premier terme  $\delta_n(t)$  est appelé la phase dynamique. Ce terme est présent même si les paramètres ne dépendent pas du temps.

$$\delta_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'$$

$$E_n(t) = \langle \Psi(t) | \hat{H}(\vec{R}(t)) | \Psi(t) \rangle$$

Le second terme  $\gamma_n(t)$  est la phase géométrique de Berry donnée par :

$$\gamma_n(t) = \int_{\vec{R}(0)}^{\vec{R}(t)} \vec{A}_n(\vec{R}(t)) d\vec{R}$$

avec  $\vec{A}_n(\vec{R}(t)) = \langle n, \vec{R}(t) | i \nabla_{\vec{R}} | n, \vec{R}(t) \rangle$  tel que  $\vec{A}_n$  et  $\gamma_n(t)$  sont réels [3].

Le caractère géométrique de  $\gamma_n(t)$  est justifié par le fait que, lorsque les paramètres effectuent (adiabatiquement) un cycle  $C$ ,  $\gamma_n(t)$  ne dépend que du chemin suivi dans l'espace des paramètres. En effet, même si on change la base de vecteurs propres de référence par une transformation de jauge ;  $|n, \vec{R}(t)\rangle \rightarrow e^{i\varphi_n(\vec{R})} |n, \vec{R}(t)\rangle$ , ce qui modifie le potentiel vecteur (voir ci-après pour cette dénomination) par un terme de gradient  $\vec{A}_n(\vec{R}(t)) \rightarrow \vec{A}_n(\vec{R}(t)) - \nabla_{\vec{R}} \cdot \varphi_n(\vec{R})$ .

L'appellation « potentiel vecteur » pour  $\vec{A}_n$  n'est pas innocente. Pour le voir, il faut remplacer l'intégrale de parcours par une intégrale de surface au moyen du théorème de Stokes et considérer le flux du rotationnel de  $\vec{A}_n$  :

$$\gamma_n(C) = \oint \vec{A}_n(\vec{R}) d\vec{R} = -\text{Im} \iint \vec{\nabla} \times \vec{A}_n d\vec{S} = -\text{Im} \iint \langle \vec{\nabla}_n, \vec{R} | \times | \vec{\nabla}_n, \vec{R} \rangle. d\vec{S}$$

où  $\times$  est le produit vectoriel habituel. La relation de fermeture, permet d'écrire :

$$\gamma_n(C) = \oint \vec{A}_n(\vec{R}) d\vec{R} = -\text{Im} \iint \sum_{m \neq n} \langle \vec{\nabla}_n, \vec{R} | m, \vec{R} \rangle \times \langle m, \vec{R} | \vec{\nabla}_n, \vec{R} \rangle. d\vec{S}$$

La limitation de la somme à  $m \neq n$  est due au fait que l'état intermédiaire  $m = n$  n'apporte aucune contribution puisque la connexion  $\langle n, \vec{R}(t) | \vec{\nabla}_R | n, \vec{R}(t) \rangle$  est purement imaginaire [3]. Ainsi, avec :

$$\langle m, \vec{R} | \vec{\nabla}_R | n, \vec{R} \rangle = \frac{\langle m, \vec{R} | \vec{\nabla}_R \hat{H}(\vec{R}) | n, \vec{R} \rangle}{E_n(t') - E_m(t')} \quad (m \neq n)$$

La phase de Berry peut s'écrire sous la forme d'une expression analogue à celle du flux magnétique en électromagnétisme :

$$\gamma_n(C) = \iint \vec{V}_n d\vec{S}$$

où le champ  $\vec{V}_n$  est l'analogie du champ magnétique et donc de la courbure dans l'espace des paramètres :

$$\vec{V}_n = -\text{Im} \sum_{m \neq n} \frac{\langle n, \vec{R} | \vec{\nabla}_R \hat{H}(\vec{R}) | m, \vec{R} \rangle \times \langle m, \vec{R} | \vec{\nabla}_R \hat{H}(\vec{R}) | n, \vec{R} \rangle}{(E_m(\vec{R}) - E_n(\vec{R}))^2}$$

Signalons enfin qu'un tel potentiel avait aussi été introduit par Mead et Truhlar [70] pour décrire, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la rétroaction sur le mouvement des noyaux de la phase induite sur les états électroniques par ce même

mouvement. On le rencontre chaque fois que dans un problème quantique il est possible de séparer des variables lentes et des variables rapides (M. V. Berry, The quantum phase, five years after, Chapitre I p.7 dans la référence [64]).

#### IV.III. La phase de Berry à l'épreuve de l'expérience

L'exemple, déjà considéré par Berry, est celui d'un spin  $\hat{J}$  placé dans un champ magnétique  $\vec{B}(t)$  et décrit par l'Hamiltonien

$$\hat{H}(t) = c \cdot \vec{B}(t) \cdot \hat{J}$$

où  $c$  est une constante qui représente le produit du facteur de Landé et du magnéton de Bohr de l'électron. Comme la phase de Berry est une propriété des états stationnaires, et ne change donc pas si on remplace  $\hat{H}(t)$  par le produit  $\lambda(t) \cdot \hat{H}(t)$  ( $\lambda \neq 0$ ), on peut choisir pour un espace des paramètres la sphère  $\|\vec{B}(t)\|^2 = 1$  et le paramétrer à l'aide des coordonnées sphériques  $(\theta, \varphi)$ . L'Hamiltonien  $\hat{H}(t)$  est alors déduit de l'opérateur  $\hat{J}_z$  par une rotation qui amène l'axe  $z$  dans la direction  $(\theta, \varphi)$  du champ magnétique :

$$\hat{H}(\theta, \varphi) = e^{-i\varphi \hat{J}_z} \cdot e^{-i\theta \hat{J}_y} \cdot \hat{J}_z \cdot e^{i\theta \hat{J}_y} \cdot e^{i\varphi \hat{J}_z}$$

ses états propres sont déduits des états standards  $|J, m\rangle$  par cette rotation. Un choix possible d'états propres de référence est :

$$|J, m, \theta, \varphi\rangle = e^{-i\varphi(\hat{J}_z - m)} \cdot e^{-i\theta \hat{J}_y} \cdot |J, m\rangle$$

Ces états sont bien définis tant que  $\theta$  est différent de  $\pi$ . Utilisant les relations  $\langle J, m, \theta, \varphi | i \partial_\varphi | J, m, \theta, \varphi \rangle = m (\cos \theta - 1)$  et  $\langle J, m, \theta, \varphi | i \partial_\theta | J, m, \theta, \varphi \rangle = 0$ , on déduit que pour un cycle, la phase de Berry s'exprime en fonction de l'angle solide sous lequel est vu (du centre de la sphère) le chemin fermé  $C$  parcouru par les paramètres :

$$\gamma_n(C) = -m \Omega(C)$$

Le cas  $m = J$  correspond aux états cohérents atomiques dont les applications multiples dans la physique des interactions matière-rayonnement sont bien connues [71].

#### IV.III.1. La phase de Berry d'un faisceau de neutrons en rotation

Le but de ce paragraphe n'est pas de présenter une revue exhaustive de la situation expérimentale relative à la mise en évidence des phases géométriques. Une telle revue, qui dépasse le cadre de cette thèse, montrerait que la phase de Berry se manifeste dans tous les domaines, de la physique nucléaire à l'optique guidée en passant par la physique atomique. Il s'agit ici, plus simplement, d'illustrer l'exposé purement théorique qui précède en décrivant une expérience, celle réalisée par Bitter et Dubbers [72], que nous avons choisie en raison de la simplicité de son principe et donc de son intérêt pédagogique. La présentation qui en est faite ci-dessous est largement inspirée de celle donnée par Berry dans son cours à la 'Ferrara School of theoretical physics' [73].

Cette expérience (comme beaucoup d'autres) consiste à vérifier la formule de l'angle solide  $\gamma_m(C) = -m \Omega(C)$  établie au paragraphe précédent. Pour ce faire, un faisceau de neutrons ( $m = \frac{1}{2}$ ) lents polarisés est soumis, dans une région de longueur  $L$ , à l'action conjuguée de deux champs magnétiques statiques. Le premier  $\vec{B}_1$  est un champ hélicoïdal perpendiculaire à l'axe  $y$  de propagation du faisceau. Le second  $\vec{B}(y)$  est un champ uniforme parallèle à  $y$ . Le champ résultant  $\vec{B}(y)$ , de module constant, est donc de la forme :

$$\vec{B}(y) = |\vec{B}(y)| \left[ \cos\theta \cos \frac{2\pi y}{L}, \cos\theta, \sin\theta \sin \frac{2\pi y}{L} \right] (0 \leq y \leq L)$$

Durant leur mouvement les neutrons voient un champ magnétique  $\vec{B}$  tournant qui décrit un contour fermé  $C$  dans l'espace des paramètres (sphère de rayon  $|\vec{B}|$ ). Lorsque  $B_y$  est nul, le contour  $C_0$  est un grand cercle qui est vu du centre de la sphère sous un angle solide  $\Omega(C_0) = 2\pi$ . Pour  $B_y \neq 0$ , la variation de l'angle solide  $\Omega(C_0) = 2\pi (1 - \cos\theta)$  est obtenue en faisant varier le rapport  $\frac{|\vec{B}_1|}{B_y} = \tan\theta$ .

Dans une telle configuration du champ magnétique, la polarisation initiale  $\vec{P}(0)$  d'un neutron va tourner pour devenir  $\vec{P}(L)$  à la sortie du dispositif. La mesure de la phase

géométrique  $\gamma_m(C)$  se déduit alors directement de la mesure de la rotation du vecteur  $\vec{P}$  (sans qu'il soit nécessaire de faire appel à un dispositif interférentiel comme dans de nombreuses autres expériences). En effet, considérons un neutron initialement polarisé suivant Oz. Son état  $|\psi(0)\rangle$  s'écrit dans la base des vecteurs propres  $|\pm, \vec{B}(0)\rangle$  du Hamiltonien  $\hat{H}(0) = \mu_B \cdot \vec{\sigma} \cdot (\vec{B}(0))$ , où  $\vec{\sigma}$  est l'opérateur de spin de Pauli et  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr :

$$|\psi(0)\rangle = \cos\frac{\theta}{2} |+, \vec{B}(0)\rangle + \sin\frac{\theta}{2} |-, \vec{B}(0)\rangle$$

L'évolution adiabatique cyclique des états  $|\pm, \vec{B}(0)\rangle$  étant donnée par :

$$|\pm, \vec{B}(0)\rangle \rightarrow e^{\pm i\varphi} |\pm, \vec{B}(0)\rangle$$

$$\varphi = \frac{1}{2\hbar} \mu_B |\vec{B}| T + \frac{1}{2} \Omega(C)$$

(T est la durée du cycle qui est égale au temps de vol des neutrons), on déduit l'expression de l'état final :

$$|\psi(L)\rangle = \cos\frac{\theta}{2} e^{-i\varphi} |+, \vec{B}(0)\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{+i\varphi} |-, \vec{B}(0)\rangle$$

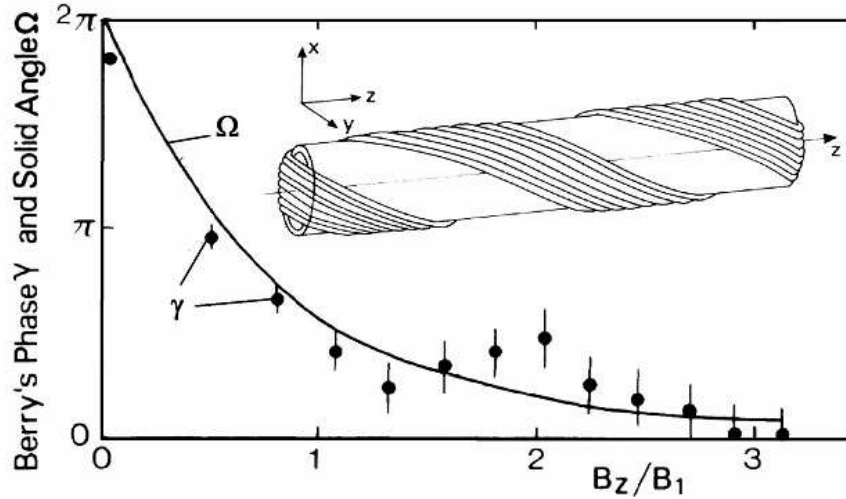
En plaçant un analyseur suivant Oz à la sortie des dispositifs, on mesure  $P_z(L)$  :

$$P_z(L) = \langle \psi(L) | \sigma_z | \psi(L) \rangle = \frac{1}{2} (\cos^2\theta + \sin^2\theta \cos 2\varphi)$$

L'une des expériences réalisées par Bitter et Dubbers [72] à l'aide de ce dispositif consiste précisément à étudier les variations de  $P_z(L)$  en fonction de  $|\vec{B}_1|$  lorsque  $B_y = 0$ . Dans ces conditions  $\theta = \frac{\pi}{2}$  et  $P_z(L) = \frac{1}{2} \cos 2\varphi$ . Comme dans l'expression de la phase totale  $\varphi$  seule la partie dynamique  $\frac{1}{2\hbar} \mu_B |\vec{B}| T$  dépend du champ appliqué, il est facile, à partir de la détermination expérimentale des variations de  $P_z(L)$ , de remonter à celle de la



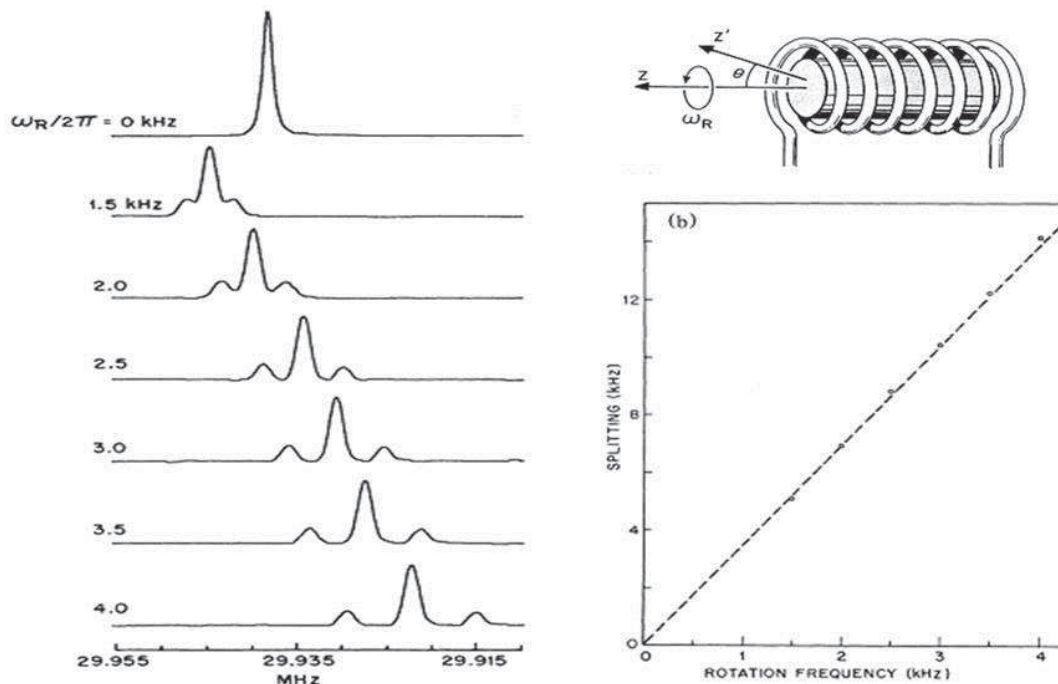
phase géométrique  $\gamma_m(C)$  (qui dans cette configuration doit être égale à  $\pi$  :  $\Omega(C_0) = 2\pi$ ). Les résultats relatifs à cette expérience sont présentés ci-dessous (Figure IV.47).



**Figure IV.47:** Mesure de la phase de Berry des neutrons. La figure montre une bobine génératrice d'un champ hélicoïdal, le faisceau des neutrons est le long l'axe  $z$ , la longueur  $L = 40$  cm ; le diamètre est égale à 8 cm ; une bobine axiale (qui n'est pas montrée) produit un champ  $B_z$ . La courbe montre la phase de Berry ( $\gamma_{(-1/2)} - \gamma_{(1/2)}$ ) et l'angle solide en fonction de  $B_z/B_1$  [72].

#### IV.III.2. La phase de Berry des spins nucléaires en RMN

En résonance magnétique nucléaire (RMN), l'existence de la phase géométrique a été également vérifiée par R. Tycko [74] pour un système de trois spins nucléaires en sondant l'effet de l'interaction quadripolaire nucléaire sur la phase géométrique, pour un ensemble de spins  $^{35}\text{Cl}$  ( $I=3/2$ ) dans le cristal  $\text{NaClO}_3$ . Il s'agit d'une spectroscopie de RMN du solide, dénommée MAS (pour Magic Angle Sample Spinning), dans laquelle l'échantillon est en rotation autour de l'angle magique,  $\theta_{\text{MA}}$ . Cet angle est l'angle pour lequel l'interaction quadripolaire s'annule, soit :  $3 \cos^2 \theta_{\text{MA}} - 1 = 0$ , avec  $\theta_{\text{MA}} = 54.7^\circ$ . Dans une expérience de MAS-NMR, l'échantillon tourne autour d'un axe  $z$  qui fait un angle  $\theta_{\text{MA}}$  avec le champ magnétique appliqué aligné suivant l'axe  $z'$  (Figure IV.48).



**Figure IV.48:** (En haut à droite) Schéma descriptif du dispositif expérimental,  $z$  est l'axe de rotation ( $\theta = 54.7^\circ$ ) qui correspond à l'axe de symétrie du couplage nucléaire quadripolaire au sein du cristal de  $\text{NaClO}_3$  et l'axe  $z'$  est l'axe suivant lequel le champ magnétique extérieur est appliqué. (A gauche) : Spectres RMN enregistrés à différentes fréquences de rotation. (En bas à droite) La largeur entre deux raies RMN ( $-3/2 \rightarrow -1/2$  et  $1/2 \rightarrow 3/2$ ) en fonction de la fréquence de rotation du rotor [74].

Faire tourner l'échantillon autour de l'axe  $z$  revient à supprimer l'anisotropie magnétique due à l'interaction nucléaire quadripolaire. Ce qui fait que le spectre RMN est constitué d'une raie inhomogène car elle contient elle-même trois raies RMN venant de l'éclatement des niveaux énergétiques du système en champ magnétique nul. L'effet de la rotation revient à déplacer le spectre relativement à la position de résonance en l'absence de rotation ( $\omega_R = 0$ ). La figure IV.48 montre que l'ensemble des raies se déplace vers les hautes énergies proportionnellement à la vitesse de rotation appliquée. Un autre effet devient observable, qui est l'effet de l'éclatement dû au couplage quadripolaire nucléaire. Nous pouvons voir que l'espacement entre les raies de RMN est proportionnel à la fréquence de rotation. La différence de phase géométrique entre deux états quantiques adjacents ( $\Delta m_s = \pm 1$ ) correspond au décalage, en fonction de la fréquence, de la position des raies RMN et à l'écartement entre les trois raies RMN. Cette

étude a montré que ce décalage est proportionnel à l'angle  $\theta$ , ici fixé, égal à l'angle magique. On constate alors, comme le présente la figure IV.48, une relation linéaire entre le déplacement de la résonance et la fréquence de rotation pour un angle fixé.

Dans le cadre de ce travail, l'effet du ZFS sur la phase dynamique et sur la cohérence des spins d'ions de transition avec  $S > 1/2$ , est bien observé en spectroscopie de RPE (Chapitres II et III). Dans ce qui suit, nous nous sommes donc posé la question de l'effet du ZFS sur la phase géométrique, et des répercussions possibles en spectroscopie de RPE. Pour cela, nous avons également proposé des méthodes expérimentales, non disponibles au laboratoire, mais décrites par ailleurs, qui pourraient corroborer les résultats théoriques obtenus.

#### IV.IV. Calcul de la phase géométrique pour un spin $S > 1/2$

Le système étudié est constitué de  $N$  spins électroniques soumis à un champ magnétique dépendant lentement du temps  $\vec{B}(t)$ . L'Hamiltonien décrivant un tel système est composé de deux termes. Le premier, appelé terme de Zeeman, correspond à l'interaction des spins avec le champ  $\vec{B}(t)$ , et le deuxième correspond au terme d'éclatement en champ nul (ZFS) qui provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du multiplet de spin, en l'absence de champ magnétique extérieur  $\vec{B}(t)$ :

$$\hat{H}(t) = \mu_B \vec{B}(t) \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S}$$

Le terme de l'éclatement en champ nul est donné explicitement sous la forme :

$$\hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} = D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

avec

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) \quad \text{et} \quad E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})$$

Cette écriture est possible si et seulement si les coordonnées du système sont choisies de telle sorte  $0 \leq 3E \leq D$  pour diagonaliser le tenseur  $\vec{D}$ . Dans ce cas, la constante

$\frac{1}{3}(D_{zz} + D_{xx} + D_{yy}) S(S+1)$  disparaît car les niveaux d'énergie vont se décaler de la même quantité, ce qui fait que, par commodité, nous pouvons introduire le facteur  $-\frac{1}{3}D S(S+1)$ . Mais dans le cas général la quantité  $D_{zz} + D_{xx} + D_{yy}$  peut être différente de zéro [45], ce qui ne permet pas d'écrire l'Hamiltonien de l'éclatement en champ nul sous la forme explicite donnée ci-dessus.

En fait, l'interaction résultant en une expression semblable au terme de ZFS peut provenir de deux contributions. Une interaction dipolaire directe entre les moments de spin peut être à l'origine d'une contribution de premier ordre, dans laquelle la trace du tenseur  $\bar{D}$  est nulle. Le couplage spin-orbite peut être à l'origine d'une contribution de second ordre [45]. Dans ce travail théorique, nous nous limitons au cas où la trace du tenseur  $\bar{D}$  est nulle, ce qui nous permet ainsi d'écrire le couplage ZFS ( $\hat{H}_{ZFS}$ ), dans le cas général pour un tenseur  $\bar{D}$  rhombique :

$$\hat{H}_{ZFS} = \left(\frac{1}{3} D - E\right) \hat{S}_x^2 + \left(\frac{1}{3} D + E\right) \hat{S}_y^2 + \left(-\frac{2}{3} D\right) \hat{S}_z^2$$

avec :

$$\hat{S} = \sum_{i=1}^N \hat{S}_i$$

$\vec{B}(t)$  est donné en coordonnées sphériques par:

$$\vec{B}(t) = \|\vec{B}(t)\|(\sin\theta(t) \cos\varphi(t), \sin\theta(t) \sin\varphi(t), \cos\theta(t))$$

En introduisant

$$\hat{S}_x = \frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2} \quad \text{et} \quad \hat{S}_y = \frac{\hat{S}_+ - \hat{S}_-}{2i}$$

L'Hamiltonien de ce système s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H}(t) = & \frac{g \mu_B}{2} \|\vec{B}(t)\| [\sin\theta(t) e^{-i\varphi(t)} \hat{S}_+ + \sin\theta(t) e^{i\varphi(t)} \hat{S}_- + 2 \cos\theta(t) \hat{S}_z] - \frac{2D}{3} S_z^2 \\ & + \frac{D}{2} (\hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_- \hat{S}_+) - \frac{E}{2} (S_+^2 + S_-^2) \end{aligned}$$

Il est très difficile de résoudre l'équation aux valeurs propres

$$\hat{H}(\vec{B}(t)) |\Psi(\vec{B}(t))\rangle = E_n(\vec{B}(t)) |\Psi(\vec{B}(t))\rangle$$

associée à l'Hamiltonien  $\hat{H}(\vec{B}(t))$ .

Pour cela nous devons donc supposer que les N spins sont plongés dans un champ magnétique suffisamment fort pour pouvoir appliquer la théorie de perturbation dépendante du temps.

L'action d'une transformation unitaire [75]:

$$\hat{U}(t) = \exp\left(\frac{-\theta(t)}{2} [\exp(-i\varphi(t)) \hat{S}_+ - \exp(i\varphi(t)) \hat{S}_-]\right)$$

sur l'état

$$|\Psi(\vec{B}(t))\rangle = \hat{U}(t) |n, \vec{B}(t)\rangle$$

conduit au nouvel Hamiltonien

$$\hat{H}'(t) = U^{-1}(t) \hat{H}(t) U(t) - i U^{-1}(t) \dot{U}(t)$$

tel que

$$i \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{U} = -\dot{\varphi}(1 - \cos \theta) \hat{S}_z - \frac{1}{2} [e^{-i\varphi} (\dot{\varphi} \sin \theta + i \dot{\theta}) \hat{S}_+ + e^{i\varphi} (\dot{\varphi} \sin \theta - i \dot{\theta}) \hat{S}_-],$$

et

$$\hat{U}^{-1}(t) \hat{H}(t) \hat{U}(t) = \hat{H}_0(t) + \hat{H}_1(t)$$

définissant le terme Zeeman

$$\hat{H}_0(t) = g \mu_B \|\vec{B}(t)\| \hat{S}_z$$

et

$$\hat{H}_1(t) = K_1(t) S_z^2 + K_2(t) S_+^2 + K_3(t) S_-^2 + K_4(t) \{\hat{S}_+, \hat{S}_-\} + K_5(t) \{\hat{S}_z, \hat{S}_+\} + K_6(t) \{\hat{S}_z, \hat{S}_-\}$$

$\{, \}$  désigne l'anti-commutateur. Les coefficients  $K_i(t)$  ( $i = 1, \dots, 6$ ) sont donnés comme suit:

$$K_1(t) = \frac{D}{3} (1 - 3 \cos^2(\theta)) - E \sin^2(\theta) \cos(2\varphi)$$

$$K_2(t) = -\frac{D}{4} \sin^2(\theta) e^{-2i\varphi} - \frac{E}{2} \left( \cos^4\left(\frac{\theta}{2}\right) + e^{-4i\varphi} \sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)$$

$$K_3(t) = -\frac{D}{4} \sin^2(\theta) e^{2i\varphi} - \frac{E}{2} \left( \cos^4\left(\frac{\theta}{2}\right) + e^{4i\varphi} \sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)$$

$$K_4(t) = \frac{D}{6} \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2(\theta) \right) + \frac{E}{4} \sin^2(\theta) \cos(2\varphi)$$

$$K_5(t) = \frac{D}{4} \sin(2\theta) e^{-i\varphi} - \frac{E}{2} \left( \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - e^{-4i\varphi} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \sin(\theta) e^{i\varphi}$$

$$K_6(t) = \frac{D}{4} \sin(2\theta) e^{i\varphi} - \frac{E}{2} \left( \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - e^{4i\varphi} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \sin(\theta) e^{-i\varphi}$$

Pour  $N$  spins dans un champ magnétique fort ( $D \ll \|\vec{B}(t)\|$  et  $E \ll \|\vec{B}(t)\|$ ), montre que  $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$ . Ce qui nous permettra d'utiliser la théorie de perturbation pour calculer la correction aux états propres du système non perturbé.

Soit  $\{|S, m\rangle\}$  la base standard orthonormée de  $\hat{H}_0(t)$ . Les valeurs propres de  $\hat{H}_0(t)$  sont données par :

$$E_0 = g \mu_B \|\vec{B}(t)\| m$$

Comme  $\hat{H}_1$  varie très lentement en fonction du temps, l'expression de  $|\varphi_m(t)\rangle$  à l'instant  $t$  est [76]:

$$|\varphi_m(t)\rangle = |m\rangle + \sum_{(i \neq j)} \frac{\langle m_j | \hat{H}_1(t) | m_i \rangle}{E_0(m_i) - E_0(m_j)} |m_j\rangle \text{ où } (-S \leq m_i \leq S)$$

qui est à chaque instant  $t$ , un vecteur propre de  $\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$  pour la valeur propre

$$E_1(m) = \mu_B g \|\vec{B}(t)\| m + \langle \varphi_m(t) | \hat{H}_1(t) | \varphi_m(t) \rangle$$

Un calcul direct des coefficients  $\frac{\langle m_j | \hat{H}_1(t) | m_i \rangle}{E_0(m_i) - E_0(m_j)}$  ( $i \neq j$ ) conduit à :

$$|\varphi_m(t)\rangle = N(t) \left( |m\rangle - \frac{a \cdot K_5(t)}{\mu_B g \|\vec{B}(t)\|} |m+1\rangle - \frac{b \cdot K_2(t)}{2 \mu_B g \|\vec{B}(t)\|} |m+2\rangle + \frac{c \cdot K_6(t)}{\mu_B g \|\vec{B}(t)\|} |m-1\rangle + \frac{d \cdot K_3(t)}{2 \mu_B g \|\vec{B}(t)\|} |m-2\rangle \right)$$

où

$$N(t) = \left[ 1 + \frac{a^2 |K_5(t)|^2}{(\mu_B g \|\vec{B}(t)\|)^2} + \frac{b^2 |K_2(t)|^2}{4(\mu_B g \|\vec{B}(t)\|)^2} + \frac{c^2 |K_6(t)|^2}{(\mu_B g \|\vec{B}(t)\|)^2} + \frac{d^2 |K_3(t)|^2}{4(\mu_B g \|\vec{B}(t)\|)^2} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

est la constante de normalisation, avec

$$\begin{aligned} a &= (2m+1) \sqrt{S(S+1) - m(m+1)} \\ b &= \sqrt{S(S+1) - m(m+1)} \sqrt{S(S+1) - (m+2)(m+1)} \\ c &= (2m-1) \sqrt{S(S+1) - m(m-1)} \\ d &= \sqrt{S(S+1) - m(m-1)} \sqrt{S(S+1) - (m-2)(m-1)} \end{aligned}$$

Dans ce qui vient, nous ne tenons compte que la correction du premier ordre. Ceci revient à ne retenir que les termes proportionnels à  $D/\|\vec{B}(t)\|$  et  $E/\|\vec{B}(t)\|$  et à négliger les termes proportionnels à  $(D/\|\vec{B}(t)\|)^2$  et  $(E/\|\vec{B}(t)\|)^2$ .

La phase géométrique de Berry de l'état  $|\psi_m(t)\rangle$  d'un système de N spins soumis à une évolution cyclique et adiabatique sur une période T est donnée par:

$$\gamma_m = i \int_0^T \left\langle \psi_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \psi_m(t) \right\rangle dt$$

tenant compte de la transformation  $|\psi_m(t)\rangle = \hat{U}(t) |\varphi_m(t)\rangle$  dans la précédente équation, nous obtenons la phase de Berry sous la forme:

$$\gamma_m = i \int_0^T \left[ \left\langle \varphi_m(t) \left| \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{U} \right| \varphi_m(t) \right\rangle + \left\langle \varphi_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_m(t) \right\rangle \right] dt$$

Le second terme  $\left\langle \varphi_m(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_m(t) \right\rangle$ , étant proportionnel à  $\|\vec{B}(t)\|^{-2}$ , est négligeable devant le terme  $\left\langle \varphi_m(t) \left| \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{U} \right| \varphi_m(t) \right\rangle$  qui est de l'ordre de  $\|\vec{B}(t)\|^{-1}$ . Par conséquent, la phase de Berry se retrouve associée à la valeur moyenne du terme  $i \hat{U}^{-1}(t) \dot{\hat{U}}(t)$  dans les états propres  $|\varphi_m(t)\rangle$  car les termes en  $\|\vec{B}(t)\|^{-1}$  proviennent du produit scalaire des états  $|m_i\rangle$  entre eux et des états  $|m_j\rangle$  avec  $\sum_{(i \neq j)} \frac{\langle m_j | \hat{H}_1(t) | m_i \rangle}{\varepsilon_0(m_i) - \varepsilon_0(m_j)} |m_j\rangle$ .

Ainsi nous avons:

$$i \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{U} = -\dot{\phi}(1 - \cos \theta) \hat{S}_z - \frac{1}{2} [e^{-i\phi}(\dot{\phi} \sin \theta + i \dot{\theta}) \hat{S}_+ + e^{i\phi}(\dot{\phi} \sin \theta - i \dot{\theta}) \hat{S}_-]$$

et en calculant les valeurs moyennes de  $\hat{S}_z$ ,  $\hat{S}_+$  et  $\hat{S}_-$  dans la base des états  $|\varphi_m(t)\rangle$

$$\langle \varphi_m | \hat{S}_z | \varphi_m \rangle = m$$

$$\langle \varphi_m | \hat{S}_+ | \varphi_m \rangle = \frac{2}{g \mu_B \|\vec{B}(t)\|} K_6(t) (3m^2 - S(S+1))$$

$$\langle \varphi_m | \hat{S}_- | \varphi_m \rangle = \frac{2}{g \mu_B \|\vec{B}(t)\|} K_5(t) (3m^2 - S(S+1))$$

On obtient la phase de Berry pour N spin:

$$\begin{aligned} \gamma_m = & -m \int_0^T (1 - \cos \theta) \dot{\phi} dt \\ & + \frac{(S(S+1) - 3m^2)}{2 g \mu_B \|\vec{B}(t)\|} \left[ D \int_0^T \sin(\theta) \sin(2\theta) \dot{\phi} dt \right. \\ & \left. - 2E \int_0^T \{ \sin^2(\theta) \cos(\theta) \cos(2\phi) \dot{\phi} + \sin(\theta) \sin(2\phi) \dot{\theta} \} dt \right] \end{aligned}$$

#### IV.V. Discussion

Les angles  $\theta(t)$  et  $\phi(t)$  sont reliés par l'équation d'une sphère de rayon  $\|\vec{B}(t)\|$  [77] qui dépend du temps, qui rend la résolution analytique de l'intégrale de la phase géométrique de Berry difficile. C'est la raison pour laquelle nous nous limitons à un cas particulier qui correspond au cas de la RPE. Nous considérons que  $\theta(t)$  varie très



lentement comparé à  $\varphi(t)$ . Nous pouvons ainsi considérer  $\theta(t)$  comme une constante dans le temps. La phase géométrique de Berry dans ce cas devient :

$$\frac{\gamma_m}{2\pi} = -m(1 - \cos \theta) + \frac{(S(S+1) - 3m^2) D}{2g\mu_B \|B(t)\|} \sin(\theta) \sin(2\theta)$$

Nous pouvons linéariser l'équation précédente en remplaçant  $\sin(\theta) \sin(2\theta)$  par  $\frac{1}{2}(\cos \theta - \cos 3\theta)$  et écrire la phase géométrique de Berry sous une forme élégante et facilement interprétable :

$$\frac{\gamma_m}{2\pi} = -m(1 - \cos \theta) + \frac{(S(S+1) - 3m^2) D}{4g\mu_B \|B(t)\|} (\cos \theta - \cos 3\theta)$$

Ainsi, en utilisant la théorie des perturbations, nous constatons que la phase géométrique de Berry est constituée de deux termes. Le premier terme correspond à la phase géométrique usuelle sans anisotropie, connue sous le nom de la phase de Berry [3], et le second terme correspond à la phase géométrique attribuable à l'anisotropie magnétique traduit par le terme de type ZFS. Les deux termes dépendent de l'orientation du système relativement à un champ magnétique appliqué. Nous savons que le ZFS existe pour tout système ayant un spin effectif  $S > 1/2$ , donc pour un système avec un seul spin  $S = 1/2$  seul le terme géométrique de Zeeman intervient.

Le point clef de ce résultat théorique est que l'effet géométrique de l'anisotropie magnétique due au couplage ZFS est maximum à l'angle magique  $\theta_{MA}$ , par contre, l'effet dynamique associé est minimum (voir Figures II.24.a et III.42). L'angle magique est identifié en spectroscopie de résonance magnétique (RMN et RPE) comme minimisant les effets d'anisotropie (les élargissements de signaux) dans les solides, comme par exemple le couplage dipolaire électron-électron (ZFS), le couplage quadripolaire nucléaire, et dans les solutions comme par exemple le déplacement chimique, tous effets contribuant aux élargissements limitant la résolution dans un spectre [78], [79].

Rappelons que la RPE a pour principe d'induire des transitions RPE permises entre les niveaux énergétiques du système paramagnétique (voir chapitre I) en respectant la règle de sélection entre niveaux électroniques ( $\Delta m_s = \pm 1$ ). La spectroscopie RPE détecte ces transitions et « mesure » l'énergie magnétique de transition des spins

d'électrons non-appariés. De la même manière, si le déplacement en énergie attribuable à la phase géométrique atteint l'ordre de grandeur d'une largeur de raie RPE, la spectroscopie RPE peut détecter sa signature par un déplacement de la résonance, car la phase totale  $\phi_m(t)$  de l'état quantique évolué est donnée comme suit [80]:

$$\phi_m(t) = \frac{1}{\hbar} \left( \int_0^T (E_m(t) + \frac{\hbar \nu_R}{2\pi} \gamma_m(t)) dt \right)$$

tel que :  $E_m(t) = g\mu_B \|B(t)\| \cdot m + E_{ZFS}(\theta, m)$  est l'énergie associée à la phase dynamique,  $\gamma_m(t)$  correspond à la phase géométrique,  $\nu_R$  est une fréquence, et  $\hbar$  est la constante de Planck.

Nous avons vu dans les chapitre II et III (l'évolution des positions de résonance des ions de transition  $Mn^{2+}$  ( $S=5/2$ ) et de  $Fe^{3+}$  ( $S=5/2$ ) dans le ZnO en fonction de l'angle  $\theta$ ) que l'effet du couplage ZFS est quasiment nul aux angles magiques. Les deux ions de transitions ont respectivement un paramètre  $|D| = 742.6$  MHz et  $|D| = 1766$  MHz [7], [8], [43], [44]. Le paramètre  $D$  représente la moitié de la différence en énergie entre deux transitions RPE adjacentes dans le cas où l'axe de symétrie cristallin, dans notre cas l'axe  $c$  de la structure würtzite, est parallèle au champ magnétique appliqué ( $\theta = 0^\circ$ ).

En spectroscopie RPE (bande X), le champ magnétique total au niveau de l'échantillon dépend du temps par sa composante micro-onde  $\vec{B}_1(t)$  qui est perpendiculaire au champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , mais le module du champ micro-onde  $\|\vec{B}_1(t)\|$  est faible, de l'ordre de quelques dixièmes de mT comparé à  $\|\vec{B}_0\|$  qui est de  $\sim 340$  mT. Cette situation expérimentale nous permet de négliger  $\|\vec{B}_1(t)\|$  devant  $\|\vec{B}_0\|$  dans l'Hamiltonien de départ et d'approximer que  $\|\vec{B}_{Tot}(t)\| \cong \|\vec{B}_0\|$ .

Nous pouvons donc calculer le déplacement en énergie dû à la phase géométrique  $\Delta\gamma_{(\Delta m)}/2\pi$  en respectant la règle de sélection, et le signe de  $D$  (négatif) pour les deux ions de transition  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  [7], [8], [43], [44]. A noter que les deux ions de transition dans le ZnO vérifient l'inégalité  $D \ll \|\vec{B}_0\|$  (rappelons que  $1 \text{ mT} \sim 28 \text{ MHz}$  pour  $g = 2.0023$ ) :

$$\Delta\gamma_{(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2})}(\theta)/2\pi = (1 - \cos \theta) + \frac{3D}{g\mu_B \|\vec{B}_0\|} (\cos \theta - \cos 3\theta)$$

$$\Delta\gamma_{(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2})}(\theta)/2\pi = (1 - \cos \theta) + \frac{3D}{2 g\mu_B \|\vec{B}_0\|} (\cos \theta - \cos 3\theta)$$

$$\Delta\gamma_{(-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2})}(\theta)/2\pi = (1 - \cos \theta)$$

$$\Delta\gamma_{(-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2})}(\theta)/2\pi = (1 - \cos \theta) - \frac{3D}{2 g\mu_B \|\vec{B}_0\|} (\cos \theta - \cos 3\theta)$$

$$\Delta\gamma_{(-\frac{5}{2} \rightarrow -\frac{3}{2})}(\theta)/2\pi = (1 - \cos \theta) - \frac{3D}{g\mu_B \|\vec{B}_0\|} (\cos \theta - \cos 3\theta)$$

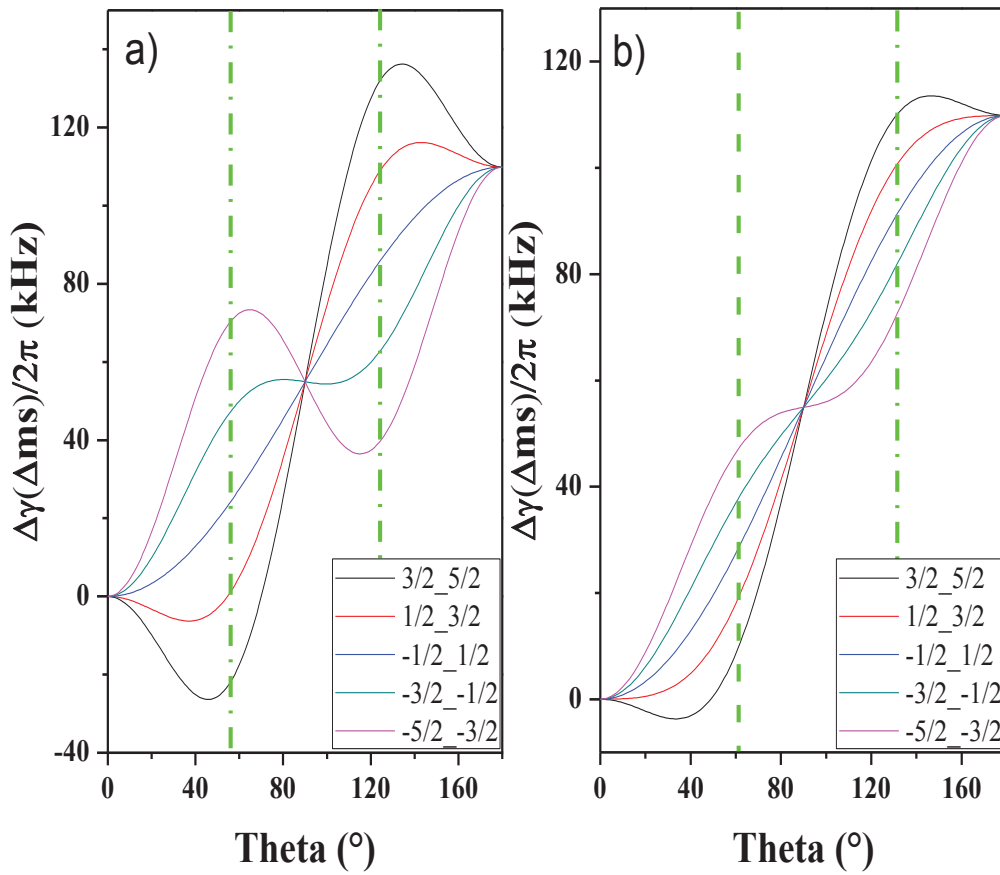
Dans ce qui suit, nous évaluons la possibilité de mesurer expérimentalement les effets de la contribution anisotrope à la phase géométrique, en reprenant l'idée d'une rotation à l'angle magique, puisque c'est à cette orientation que ceux-ci sont maximaux.

Du point de vue expérimental, nous n'avons que deux paramètres à ajuster pour observer la phase géométrique et plus particulièrement la partie qui est due au ZFS. Ce sont l'angle  $\theta$  que fait le champ magnétique appliqué avec l'axe d'anisotropie magnétique et la fréquence de l'évolution. L'angle  $\theta$  peut être choisi là où l'effet de l'anisotropie magnétique sur la phase géométrique est maximal, soit l'angle magique. La possibilité de minimiser les effets d'anisotropie en RPE comme par RMN-MAS, c'est-à-dire en faisant tourner l'échantillon à l'angle magique relativement au champ magnétique, a été explorée en incorporant une turbine MAS de RMN à un résonateur de RPE [78]. Ce dispositif autorisait une fréquence de rotation  $\nu_R$  qui peut atteindre 35 kHz. On peut dire que faire tourner l'échantillon à l'angle magique fait en sorte que le système, non évolué adiabatiquement, soit indépendant de l'orientation relativement à la direction du champ magnétique extérieur (Figures II.24.a et III. 42). Cependant, si le système tourne adiabatiquement autour de ce même axe, l'effet de l'anisotropie magnétique se manifestera cette fois-ci via la phase géométrique. A noter que pour vérifier l'adiabaticité de l'évolution, la fréquence de rotation doit être inférieure à la vitesse d'une précession

libre de Larmor (10 GHz en RPE en bande X), elle-même inférieure à la fréquence équivalente du ZFS (de l'ordre de 1 GHz pour les ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  par exemple).

#### IV.V.1. La phase géométrique à une vitesse de rotation fixée

Les expressions de  $\Delta\gamma_{(\Delta m)}(\theta)/2\pi$  en fonction de l'angle  $\theta$ , pour les deux ions de transition, indiquent que le premier terme de  $\Delta\gamma_{(\Delta m)}(\theta)/2\pi$  est quasiment linéaire en fonction de  $\theta$  pour une vitesse d'évolution de  $\nu_R = 35$  kHz (Figure IV.49).

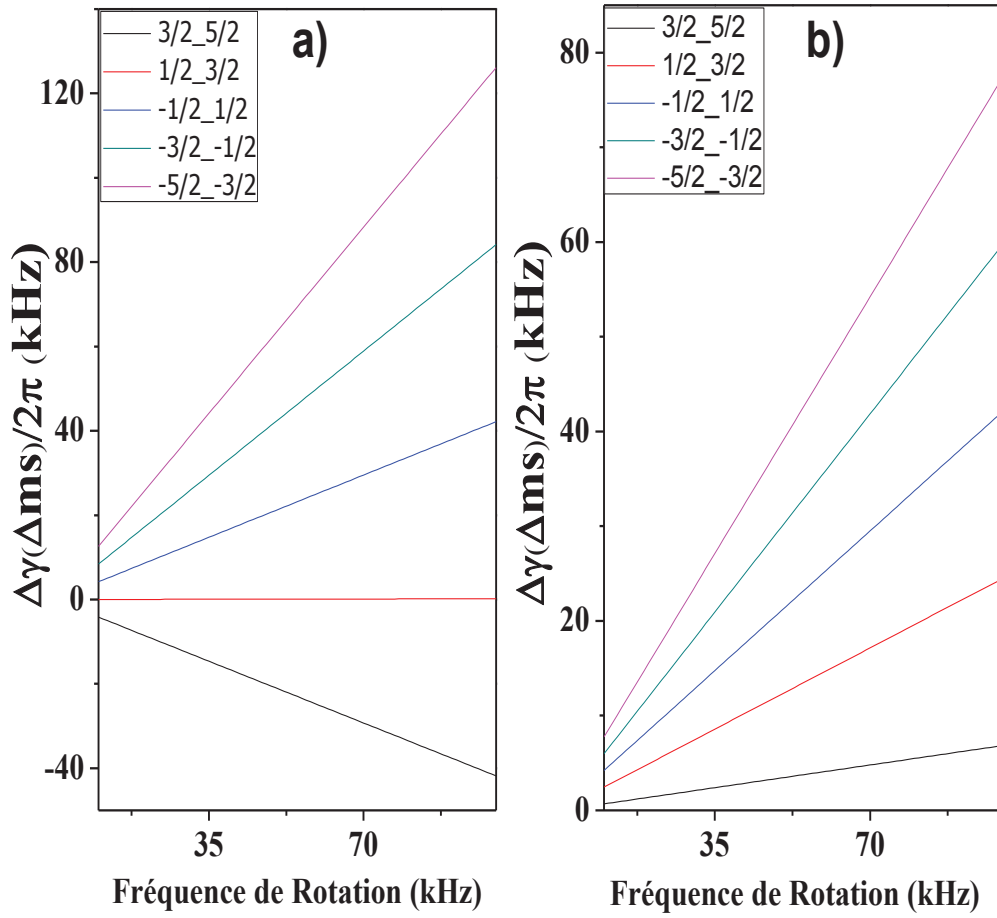


**Figure IV.49:** Evolution simulée du déplacement en énergie dû à la phase géométrique en fonction de l'angle  $\theta$  en rotation fixe de fréquence  $\nu_R = 35$  kHz, pour les ions de transition dans le ZnO ; **a)**  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $g = 2.006$  et  $|D| = 1766$  MHz, et **b)**  $\text{Mn}^{2+}$  avec  $g = 2.0026$  et  $|D| = 742.6$  MHz.

Par contre, l'évolution du second terme de  $\Delta\gamma_{(\Delta m)}(\theta)/2\pi$  qui fait intervenir le ZFS, et qui est responsable de la séparation et de l'espacement entre  $\Delta\gamma_{(\Delta m)}(\theta)/2\pi$  des deux ions de transition  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans le ZnO, varie comme  $(\cos \theta - \cos 3\theta)$ . On note que la séparation entre les cinq composantes du signal de RPE attribuable à la phase géométrique est nulle pour  $\theta = 0$  et  $\theta = \pi/2$ . Par contre, la séparation entre celles-ci est maximale à l'angle magique. Par conséquent, on peut dire que l'angle magique qui minimise l'effet de l'anisotropie magnétique sur la phase dynamique [7], [8], [43], [44] (voir Figures II.24.a et III.42) est le même angle qui maximise la contribution anisotrope à la phase géométrique (Figure IV.49) et l'angle  $0^\circ$  qui annule l'effet de l'anisotropie magnétique sur la phase géométrique est le même angle qui correspond à un effet d'anisotropie magnétique maximal sur la phase dynamique. Nous reprenons ici l'idée initialement développée par M. Goldman [81] pour la détermination de la phase géométrique de Berry d'un spin en rotation d'axe fixe à une fréquence de rotation  $\nu_R$ . Nous pouvons constater que la manifestation de la phase géométrique est un déplacement en énergie relativement au terme Zeeman.

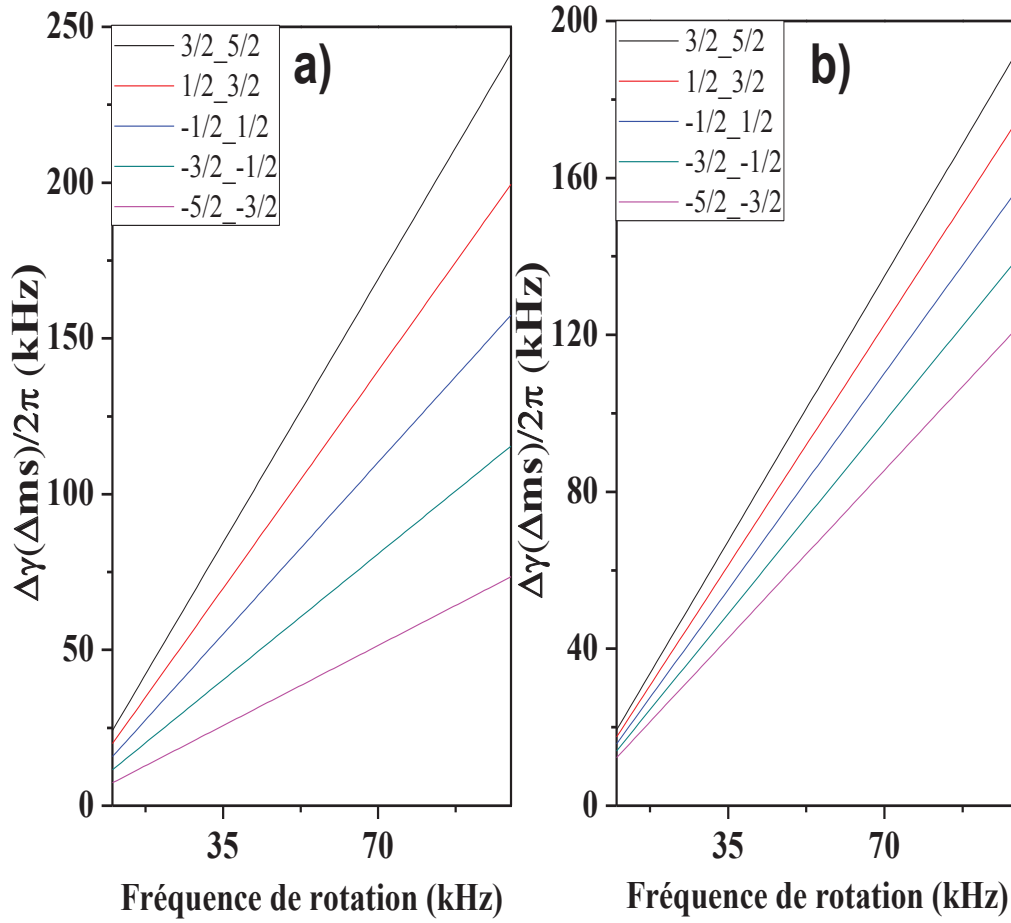
#### IV.V.2. La phase géométrique à une orientation fixée

Nous reprenons ici l'idée initialement développée par R. Tycko [74] pour la détermination de la phase de Berry d'un spin en rotation autour d'axe fixe et à différentes fréquences de rotation  $\nu_R$ . Nous pouvons constater que l'évolution de l'énergie due à la phase géométrique en fonction de la fréquence de rotation  $\nu_R$ , à l'angle magique  $\theta_{MA} = 54.7^\circ$ , des deux ions  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans le ZnO est linéaire (Figure IV.50). De plus, la séparation entre les cinq contributions de  $\Delta\gamma_{(\Delta m)}(\theta)/2\pi$  est proportionnelle à la fréquence de rotation.



**Figure IV.50:** Evolution simulée de l'énergie due à la phase géométrique en fonction de la fréquence de rotation  $\nu_R$  des deux ions de transition  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  dans ZnO à l'angle magique  $\theta = 54.7^\circ$  ; **a)**  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $g = 2.006$  et  $|D| = 1766$  MHz, et **b)**  $\text{Mn}^{2+}$  avec  $g = 2.0026$  et  $|D| = 742.6$  MHz.

Faire tourner le système paramagnétique autour d'un axe qui fait un angle  $\theta_{\text{MA}} = 125.2^\circ$  ne fait que doubler la phase de Berry usuelle (i.e. le premier terme  $\Delta\gamma_{(\Delta m)}(\theta_{\text{MA}} = 125.2^\circ)/2\pi$ ) et changer le signe du second terme dû à l'anisotropie magnétique (i.e. alternance des transitions RPE) (Figure IV.51).



**Figure IV.51:** Evolution simulée de l'énergie due à la phase géométrique en fonction de la fréquence de rotation  $\nu_R$  des deux ions de transition  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  dans  $\text{ZnO}$  à l'angle magique  $\theta = 125.2^\circ$  ; **a)**  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $g = 2.006$  et  $|D| = 1766$  MHz, et **b)**  $\text{Mn}^{2+}$  avec  $g = 2.0026$  et  $|D| = 742.6$  MHz.

#### IV.VI. La phase géométrique à l'épreuve de la RPE

Considérons que l'effet de la phase géométrique sur un spectre de RPE, comme par exemple pour les deux ions de transition  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{ZnO}$ , soit observé comme un décalage de la position de la raie de RPE inhomogène contenant les cinq composantes spectrales de structure fine, et cela à l'angle magique  $\theta_{\text{MA}} = 54.7^\circ$  lorsque la séparation entre les cinq contributions est maximale. Ce qui fait que généralement nous ne pourrions voir que l'effet de la phase géométrique usuelle de Berry (i.e. le premier terme de  $\Delta\gamma_{(\Delta m)}(\theta)/2\pi$ ). L'effet du second terme (i.e. l'éclatement dû au ZFS) ne sera en général

pas observable directement, même à l'angle magique, sauf dans le cas où la vitesse de rotation atteint l'ordre de grandeur de la largeur d'une raie RPE inhomogène (i.e.  $\sim 1$  MHz). En d'autres termes la quantité :  $\left( \Delta\gamma_{\left(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}\right)}(\theta_{MA}) - \Delta\gamma_{\left(-\frac{5}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}\right)}(\theta_{MA}) \right) / 2\pi$  doit être au minimum de l'ordre de grandeur d'une largeur de raie RPE pour pouvoir être observé.

La fréquence de rotation maximale du dispositif connu de MAS adapté à la RPE peut atteindre actuellement 35 kHz [78]. Un très faible déplacement en énergie (décalage de la raie RPE) de quelque kHz est attendu à cette vitesse pour l'effet de la phase géométrique usuelle de Berry, a fortiori pour la contribution de Zeeman. La contribution de l'anisotropie magnétique se manifeste seulement dans la séparation entre les  $\Delta\gamma_{(\Delta m)}(\theta_{MA})/2\pi$  de  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans le ZnO. C'est-à-dire qu'à cette fréquence de rotation (35 kHz), les cinq composantes sont encore dans l'enveloppe d'une raie RPE, et seront toutes décalées de la même quantité (effet du 1<sup>er</sup> terme de  $\Delta\gamma_{(\Delta m)}(\theta)/2\pi$ ), car à cette fréquence de rotation,  $\left( \Delta\gamma_{\left(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}\right)}(\theta_{MA}) - \Delta\gamma_{\left(-\frac{5}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}\right)}(\theta_{MA}) \right) / 2\pi$  n'atteint pas l'ordre de grandeur d'une largeur de raie RPE.

L'effet du ZFS n'est donc pas directement observable comme un déplacement de la résonance pour les deux ions de transition étudiés dans le ZnO, car la largeur de raie RPE observée est de  $\sim 1$  MHz. Par contre, son effet pourrait se manifester comme une contribution additionnelle à la raie inhomogène qui pourrait être visible sur la forme de raie et/ou sur sa largeur.

En général, le déplacement en énergie dû à la phase géométrique totale est très faible, voire négligeable par rapport à la phase dynamique. En ne retenant que le premier ordre [43], [44], la contribution du ZFS à la phase dynamique est formulée en fonction de  $\theta$  comme  $(3 \cos^2(\theta) - 1)$ . A noter que la contribution du second et quatrième ordre du ZFS est presque négligeable devant celle du premier ordre. Ce qui veut dire que la contribution du ZFS sur la phase dynamique possède une symétrie paire en cosinus par rapport à l'angle  $\pi/2$  (voir Figures II.24.a et III.42). Par contre, la contribution du ZFS sur la phase géométrique possède une symétrie impaire en cosinus par rapport à l'angle  $\pi/2$ . Cette remarque est très importante car elle permet d'éliminer la contribution



du ZFS sur la phase dynamique et de ne retenir que la contribution du ZFS sur la phase géométrique totale en comparant les résultats obtenus à  $\theta$  et à  $\pi - \theta$  :

$$\Delta E_{(\Delta m)}^{\text{tot}}(\theta) - \Delta E_{(\Delta m)}^{\text{tot}}(\pi - \theta) = \left( \Delta \gamma_{(\Delta m)}(\theta) - \Delta \gamma_{(\Delta m)}(\pi - \theta) \right) / 2\pi$$

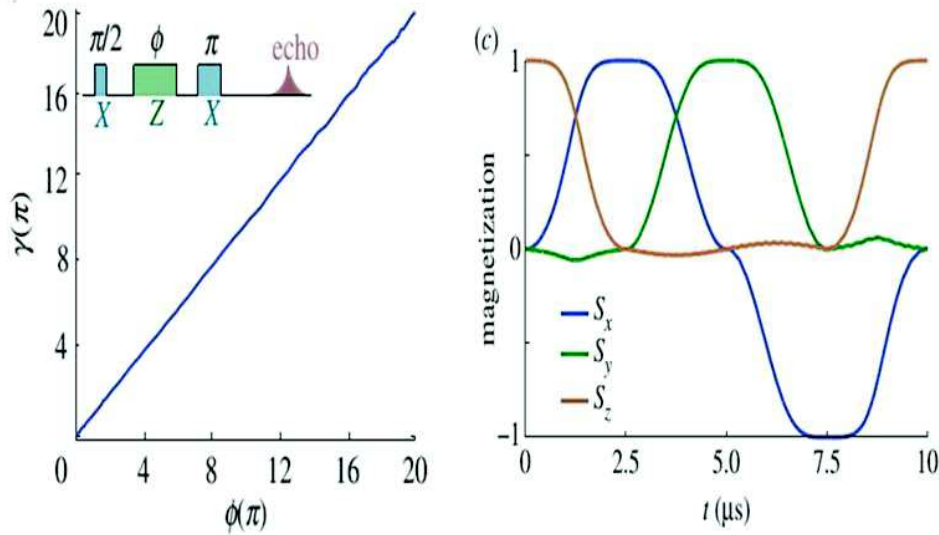
Cette stratégie a été expérimentalement utilisée pour éliminer les contributions de la phase dynamique dans [4], [5], [82].

Jusqu'ici, nous n'avons discuté que la possibilité d'observer les effets de la phase géométrique, et particulièrement l'effet de l'anisotropie magnétique de type ZFS, en spectroscopie de RPE continue ou impulsionnelle, par le moyen d'une *rotation physique* du système de N spins en vérifiant l'adiabaticité de l'évolution. Récemment, il a été rapporté [4], [5] que la phase géométrique d'un système de spins  $S = 1/2$  est bien observable en spectroscopie de RPE impulsionnelle via l'application d'une séquence de deux impulsions micro-ondes  $\left(\frac{\pi}{2} \text{ et } \pi\right)$  séparées d'un passage adiabatique  $\Phi(t)$ . Cette méthode permet de suivre l'évolution adiabatique comme étant la variation temporelle de la phase des micro-ondes de telle sorte que la durée entre les deux impulsions soit plus longue que la période de la précession de Larmor. De plus, la phase dynamique peut être éliminée en déphasant les micro-ondes de  $\pi$  au milieu de la séquence. Ceci permet d'avoir deux phases dynamiques de signe opposé dont la somme est nulle. La première impulsion  $\frac{\pi}{2}$  bascule le spin dans le plan (xy) pour effectuer des rotations dans le plan (xy). Par suite, la résonance est maintenue et le déphasage est contrôlé par  $\Phi(t)$ . Enfin, le pulse  $\pi$  refocalise les paquets de spins. Pour un spin  $S = 1/2$ , la phase géométrique acquise par l'état propre de spin après une évolution est la moitié de l'angle solide avec un signe déterminé par l'orientation du chemin suivi. La phase géométrique acquise par l'état superposé via cette opération est :

$$\gamma_{\text{Tot}} = \gamma_{-1/2} + \gamma_{1/2} = \Phi = \Omega(C)$$

In fine, une telle expérience (Figure IV.52) est envisageable dès lors que la largeur spectrale de la réponse du système de spins à l'étude est inférieure à la bande passante du spectromètre impulsionnel. Des expériences de ce type sont envisagées pour les ions de

$\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , en collaboration avec H. Vezin à Lille [83], dont le centre dispose depuis peu d'un synthétiseur capable de manipuler la forme et la phase des impulsions micro-ondes.



**Figure IV.52:** (A gauche) évolution simulée des composantes de l'aimantation de l'état initial (à l'équilibre thermodynamique) d'un spin  $S=1/2$  après une séquence  $\pi/2$ - $\Phi(t)$ - $\pi$ -écho. (A droite) évolution de l'angle solide en fonction de la phase des micro-ondes [4], [5].

La possibilité d'éliminer la phase dynamique et de traiter l'information à travers le contrôle et la manipulation des spins via la phase géométrique est un véritable atout, car nous avons vu dans les chapitres II et III que la phase dynamique est altérée par les effets de la décohérence, alors que la phase géométrique ne dépend que du chemin suivi par les spins (i.e. le point de départ et le point d'arrivée). Les résultats théoriques obtenus peuvent être utiles dans le cadre du traitement quantique de l'information via la phase géométrique, car ils permettent d'estimer les effets du couplage ZFS sur les trajectoires effectuées par les spins d'un système de spins avec  $S > 1/2$  soumis à une excitation hyperfréquence et placé dans un champ magnétique.

#### IV.VII. Conclusion

En utilisant la théorie des perturbations, nous avons calculé la correction de la phase géométrique d'un système paramagnétique de spin  $S > 1/2$  placé dans un champ magnétique et soumis à une interaction de type ZFS ( $\mathcal{H}_{ZFS} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \bar{\bar{\mathbf{D}}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ ). Nous avons trouvé que le terme d'anisotropie magnétique traduit par le ZFS apporte une contribution additionnelle à la phase géométrique usuelle de Berry sans anisotropie. En outre, il est montré que cette contribution est maximale lorsque l'évolution adiabatique se produit pour une géométrie telle que l'axe d'anisotropie magnétique d'un système uniaxial est positionné à l'angle magique relativement à l'axe du champ magnétique appliqué. Elle est minimale lorsque l'évolution adiabatique se fait autour d'un axe aligné ou perpendiculaire à l'axe d'anisotropie magnétique. Les maxima de cette contribution attribuable à l'anisotropie correspondent aux effets minimums pour la phase dynamique. Nous avons alors considéré les moyens expérimentaux qui pourraient permettre de mettre en évidence ces effets dans des expériences de spectroscopie RPE, pour les deux ions de transition  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'Oxyde de Zinc (ZnO) étudiés dans cette thèse. Pour cela, deux types d'expérience sont envisagés, l'un en RPE continue et l'autre en régime impulsionnel.

En RPE continue, le déplacement des raies de résonance attribuable à la phase de Berry, comme considéré par M. Goldman pour un système en rotation [81], est évalué. Il apparaît qu'une lecture directe de ces effets pour les ions de transition considérés n'est pas envisageable avec les dispositifs décrits dans la littérature. Néanmoins, la discussion montre que ces effets pourraient probablement être perçus, sinon quantifiés, par leur contribution additionnelle à l'élargissement inhomogène.

Considérant alors les récents progrès techniques rendant possible la manipulation de la phase des impulsions hyperfréquence [4], [5], il apparaît que les effets de la phase géométrique et par suite, des contributions de l'anisotropie à cette phase, pourraient être observés pour l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans le ZnO.

## Conclusion Générale

---

Le but de cette étude était d'investiguer l'effet de l'anisotropie magnétique sur le traitement quantique de l'information avec des qubits des spins électroniques. L'anisotropie magnétique résulte des interactions responsables du champ cristallin (couplage dipolaire) et/ou du couplage spin-orbite, ce que nous appelons l'interaction de l'éclatement en champ nul ou le Zero Field Splitting (ZFS) en anglais. Le couplage ZFS est une interaction anisotrope par nature, qui intervient dans tout système ayant un spin  $S > 1/2$ . Dans cette thèse, nous avons étudié l'effet de l'anisotropie magnétique sur la cohérence des spins électroniques des ions de transition  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , complexe de  $Fe^{3+}/Cs^{+}$ , et  $Fe^{3+}$  présents dans le ZnO monocristallin de structure würtzite. Pour les ions de  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , isolés dans la matrice ZnO et ayant une anisotropie magnétique uniaxiale faible, on montre que ceci aboutit à une décohérence faible, les autres sources de décohérence, comme la diffusion nucléaire spectrale, étant négligeables dans nos études. Par contre, on montre que pour les ions  $Co^{2+}$  qui ont une forte anisotropie uniaxiale, ceux-ci ont un temps de cohérence très court. On montre aussi que les complexes de Fer identifiés dans cette thèse, qui eux ont une faible anisotropie mais tensorielle donc plus complexe, présentent également un long temps de cohérence à basse température.

Plus précisément, nous avons démontré par spectroscopie RPE impulsienne, que les qubits de spin d'ions  $Mn^{2+}$  ( $S=5/2$ ) et d'ions  $Co^{2+}$  ( $S=3/2$ ), ont respectivement : une faible et une forte anisotropie uniaxiale selon l'axe **c** du cristal ZnO würtzite et un long ( $T_2(Mn^{2+}, 6\text{ K}) = 178\text{ }\mu s$ ) et un court ( $T_2(Co^{2+}, 1.7\text{ K}) = 9\text{ }\mu s$ ) temps de cohérence quantique à basse température. Nous avons aussi pu identifier pour la première fois deux complexes Fer/Alcalins ;  $Fe^{3+}/Cs^{+}$  et  $Fe^{3+}/Na^{+}$  dans le ZnO monocristallin. L'étude comparée de la cohérence quantique de qubits de spins électroniques de complexes d'ions  $Fe^{3+}/Cs^{+}$ , et celle des qubits de spins électroniques d'ion  $Fe^{3+}$  isolés dans le ZnO, a montré que les temps de cohérence quantique, mesurés à basse température, sont très semblables pour les deux types de qubits présents dans tout le volume du cristal de ZnO. Pour les complexes  $Fe^{3+}/Cs^{+}$ ,  $T_2$  est de l'ordre de  $T_2(4\text{ K}) \sim 90\text{ }\mu s$ .

Par ailleurs, l'étude de l'oscillation de Rabi des qubits des ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  a mis en évidence un temps d'amortissement de l'oscillation de Rabi presque similaire et très court, même à très basse température pour les trois qubits d'ions isolés dans le ZnO ( $\sim 300$  ns). L'étude comparée de  $T_1$  (T) pour les trois qubits ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , et complexe de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+$ ) révèle également une accélération similaire de la relaxation de spin de ces trois types de qubits de spins dès que l'énergie thermique ( $K_B T$ ) devient comparable à une énergie d'activation de l'ordre d'une dizaine de meV. Cette dernière énergie est associée à l'énergie d'un phonon optique dans ZnO impliqué dans le processus Raman à deux phonons optiques du monocristal de ZnO qui domine la relaxation de spin à haute température. La concentration en spins d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  et celle d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  a été estimée voisine de  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  via l'étude détaillée de la décroissance de l'écho de spin électronique. Il semble donc que cette concentration soit assez grande pour expliquer le très court taux d'amortissement de l'oscillation de Rabi des spins électroniques pour les trois systèmes, résultant de la modulation par les micro-ondes des couplages dipolaires entre les spins de ces ions, comme cela a été rapporté récemment dans d'autres études RPE sur d'autres systèmes de spins. Toutefois, un sur-amortissement d'origine purement expérimental n'est pas encore tout à fait exclu; il pourrait provenir de l'inhomogénéité de  $\mathbf{B}_1$  dans l'échantillon en cavité RPE.

Pour surmonter le problème de l'amortissement de l'oscillation de Rabi dans de potentiels ordinateurs quantiques, nous avons proposé deux stratégies (i) une dilution des copies des registres quantiques, ou (ii) une manipulation cohérente individuelle de chaque qubit du registre en utilisant un champ électrique local AC appliqué sur chaque qubit, lorsque le qubit de spin le permet. Cette deuxième stratégie semble applicable aux qubits de métaux de transition dans le ZnO ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , ...etc.) grâce aux excellentes propriétés piézoélectriques de l'oxyde de zinc.

Utilisant la théorie de perturbation, nous avons enfin trouvé que pour tout système ayant un spin  $S > 1/2$  évolué adiabatiquement dans le temps, la phase géométrique de Berry contiendra un terme additionnel explicitement attribuable à l'anisotropie magnétique, et tout particulièrement au champ cristallin. Ce résultat théorique montre que l'effet de l'anisotropie magnétique sur la phase géométrique est maximal dans le cas où

l'évolution adiabatique a lieu autour des axes d'angle  $\theta = 54.7^\circ$  et  $\theta = 125.2^\circ$  qui correspondent aux angles magiques annulant les effets de l'anisotropie magnétique de premier ordre sur la phase dynamique. Cet effet est minimal dans le cas où l'évolution adiabatique a lieu autour de l'axe parallèle ou perpendiculaire au champ magnétique appliqué. Nous avons alors discuté la possibilité de mettre en évidence expérimentalement cette phase en spectroscopie RPE dans le cas des deux ions de transition  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'Oxyde de Zinc (ZnO). Jusqu'aux nos jours, et selon notre connaissance, la possibilité d'encoder l'information avec la phase géométrique sur des spins  $S=1/2$  est peu abordée dans la littérature. Alors que le cas du codage de l'information sur des spins  $S>1/2$  n'est pas encore abordé ni sur le plan expérimental ni sur le plan théorique. Dans cette étude théorique, nous avons montré et pour la première fois que l'anisotropie magnétique peut altérer la trajectoire via le facteur complexe dû à la phase géométrique de l'état de spin. Il restera donc à déterminer si ce terme supplémentaire dû à l'anisotropie magnétique est un atout ou un inconvénient lorsque l'on souhaite encoder l'information quantique sur la phase géométrique de spins électroniques  $S>1/2$ .

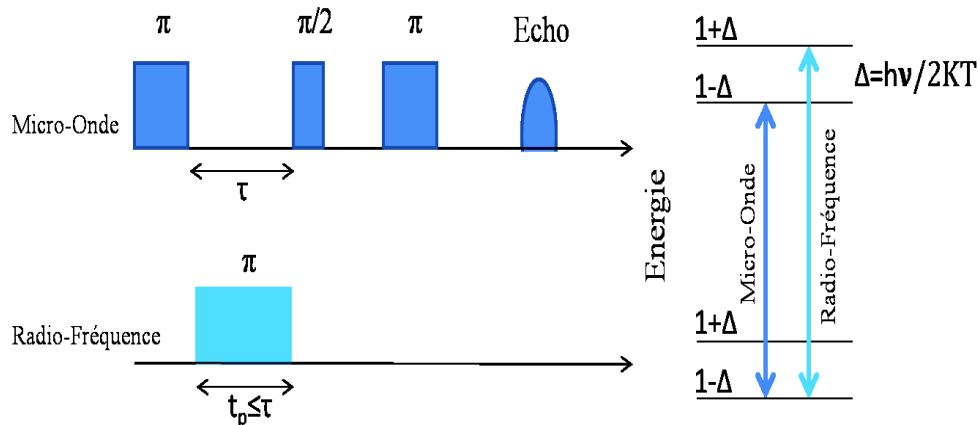
## Annexes

---

### 1. Annexe A

#### 1.1. Double résonance électronique et nucléaire (ENDOR)

La spectroscopie de double résonance électronique et nucléaire ou l'ENDOR, l'acronyme en anglais de 'Electron Nuclear DOuble Resonance', est très répandue en spectroscopie de RPE impulsionnelle pour caractériser l'environnement et la structure électronique des centres paramagnétiques. Lorsque les couplages hyperfins sont très faibles, et donc impossibles à détecter par une lecture directe sur le spectre RPE, l'ENDOR rend possible de sonder la résonance magnétique nucléaire via son effet sur le signal de résonance magnétique électronique [42]. En fait, elle permet d'obtenir la même information que l'ESEEM, en précisant que l'ENDOR est un moyen de mesure direct et beaucoup plus sensible que l'ESEEM.



Séquence de mesure des fréquences superhyperfines de l'ENDOR

A l'instar de l'ESEEM, l'ENDOR pourra être effectuée dans les deux modes de la spectroscopie RPE ; continue et impulsionnelle. En régime continu, l'échantillon reçoit successivement les ondes hyperfréquences et les ondes radiofréquences dont les

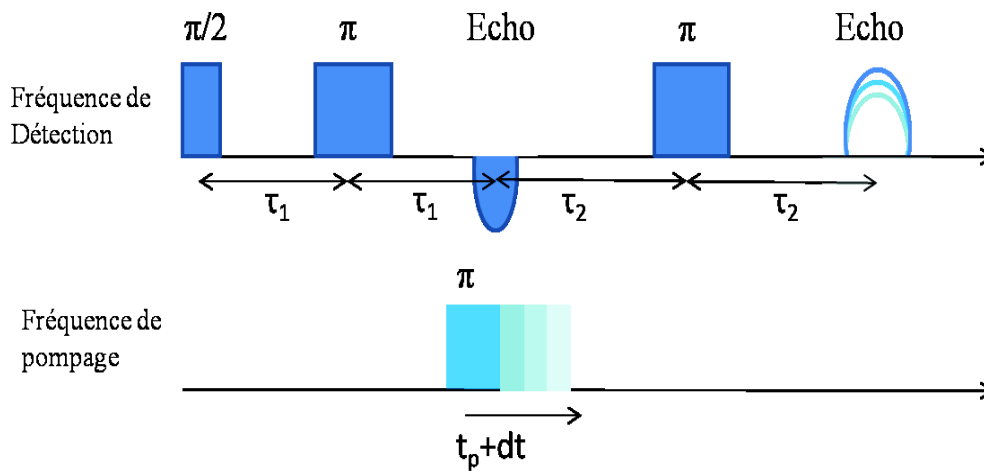
fréquences nucléaires sont détectées à travers le changement de population à la résonance de la transition électronique saturée. En régime impulsionnel, l'échantillon est exposé à une séquence débutée par un pulse  $\pi$  micro-onde pour inverser la population des transitions magnétiques électroniques suivi d'un pulse  $\pi$  radio fréquence pour inverser la population des transitions magnétiques nucléaires, suivi de la séquence micro-onde de détection de Hahn (voir Figure en dessus).

Le pulse  $\pi$  radiofréquence égalise la différence de population de la transition RPE supprimant ainsi l'écho de spin électronique. Au cours du balayage radiofréquence, l'amplitude de l'écho inversé correspondant à une transition nucléaire diminue en produisant un spectre ENDOR [84].

## **1.2. Double résonance pulsée électron-électron (PELDOR/DEER)**

La spectroscopie de double résonance pulsée électron-électron ou PELDOR, acronyme en anglais de 'Pulsed EElectron-electron DOuble Resonance', connue également comme la double résonance électron-électron ou DEER, acronyme en anglais de 'Double Electron-Electron Resonance', est une méthode devenue courante en spectroscopie RPE dans ses applications en biologie structurale [85]. Elle consiste à utiliser deux fréquences micro-ondes afin d'exciter deux paquets de spins distincts et d'enregistrer ainsi l'effet de l'un sur l'autre. En d'autres termes, la PELDOR est une étude du couplage entre deux spins électroniques dans la même matrice. Cette technique est fréquemment utilisée pour l'étude de la morphologie et de la structure géométrique des molécules paramagnétiques, obtenue en mesurant les distances entre les centres paramagnétiques via l'interaction dipolaire.





Séquence impulsionnelle utilisée pour la technique PELDOR ou DEER.

Expérimentalement, la technique PELDOR ou DEER consiste à envoyer une séquence de pulses micro-ondes débutée par la séquence de Hahn, cette dernière conduit à l'apparition de l'écho de spins électronique en résonance avec la fréquence micro-onde appelée la fréquence de détection. Après un temps  $\tau_2$  suivant l'écho de spins, un pulse  $\pi$  est appliqué afin de refocaliser l'écho de spins résonants avec fréquence de détection. Dans une autre échelle temporelle, un autre pulse  $\pi$  appelé le pulse de pompage, de position variable dans le temps, est appliqué entre la séquence de Hahn et le pulse  $\pi$  de re-focalisation, afin d'inverser la population d'un autre paquet de spins (Figure en dessus). Le couplage entre les deux paquets de spins affecte l'aimantation totale des spins sondés conduisant à une diminution de l'écho en fonction du déplacement du pulse de pompage. L'enregistrement de la variation de l'amplitude de l'écho de spins sondés en fonction de l'incrément de déplacement du pulse de pompage permet ainsi de déterminer la fréquence de modulation de la décroissance de l'écho et donc l'intensité du couplage dipolaire entre les deux paquets de spins, permettant par suite de déterminer la distance entre les deux spins.

## 2. Annexe B

L'Hamiltonien décrivant les complexes de Fer, identifiés dans ce chapitre, pourra être étendu avec des coefficients d'ordre supérieurs à 4 selon la notation de Stevens comme ceci [60]:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot g \cdot \hat{S} + \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k f_k b_K^q \hat{O}_k^q(S)$$

$f_k$  sont des coefficients associés à  $b_K^q$ ,  $f_{2,4,6} = \frac{1}{3}, \frac{1}{60}, \frac{1}{1260}$ .

$\hat{O}_k^q(S)$  sont les opérateur de Stevens étendu ESO (Extended Stevens Operators) [60]. En fait, ils sont des matrices hermitiennes de la même dimension que l'opérateur de spin  $S$ .  $b_K^q$  sont les coefficients réels associés aux opérateurs de Stevens  $\hat{O}_k^q(S)$ . La formule de Stevens est plus générale que la formule conventionnelle linéaire adopté en spectroscopie RPE pour décrire le terme de l'éclatement en champ nul car nous pouvons convertir tout les éléments du tenseur  $\vec{D}$  en coefficients de Stevens  $b_K^q$  alors que pour quelque coefficients de Stevens  $b_K^q$ , spécialement ceux d'ordre 6 n'ont pas des analogues dans le tenseur  $\vec{D}$ . Les relations entre ceux-ci et ceux-là sont données par Rudowicz [86]. Les éléments du tenseur  $\vec{D}$  peuvent se faire sortir via les coefficients du développement de second ordre de Stevens alors que la détermination des termes cubique et axial  $a$  et  $F$  nécessite la connaissance de quelques coefficients du quatrième ordre du développement de Stevens. Le tenseur  $\vec{D}$  pouvait être donné en fonction des coefficients de Stevens dans le cas où sa trace est nulle comme suivant :

$$\vec{D} = f_2 \begin{pmatrix} (b_2^2 - b_2^0) & b_2^{-2} & \frac{b_2^1}{2} \\ b_2^{-2} & -(b_2^2 + b_2^0) & \frac{b_2^{-1}}{2} \\ \frac{b_2^1}{2} & \frac{b_2^{-1}}{2} & 2b_2^0 \end{pmatrix}$$

Les termes cubique et axial ( $a$  et  $F$ ) sont donnés en fonction des coefficients de Stevens de la manière suivante [42] :

$$a = 24 f_4 b_4^4 \quad \text{et} \quad F = f_4(180 b_4^0 - 36 b_4^4)$$

## Bibliographie

---

- [1] Richard P. Feynman, "Simulating Physics with Computers", International Journal of Theoretical Physics, vol. 21, nos. 6/7, p. 467, 1982.
- [2] D. Loss and D. P. DiVincenzo, "Quantum computation with quantum dots," Phys. Rev. A, vol. 57, no. 1, p. 120, 1998.
- [3] M. V. Berry, "Quantal phase factors accompanying adiabatic changes", Proc. Roy. Soc., A Vol. 392, pp. 45-57, 1984.
- [4] S. Simmons, H. Wu, and J. J. L. Morton, "Controlling and exploiting phases in multi-spin systems using electron spin resonance and nuclear magnetic resonance," Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci., vol. 370, no. 1976, pp. 4794–4809, Oct. 2012.
- [5] H. Wu, E. M. Gauger, R. E. George, M. Möttönen, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, K. M. Itoh, M. L. Thewalt, and others, "Geometric phase gates with adiabatic control in electron spin resonance," Phys. Rev. A, vol. 87, no. 3, p. 032326, 2013.
- [6] R. Ozeri, "The trapped-ion qubit tool box," Contemp. Phys., vol. 52, no. 6, pp. 531–550, Nov. 2011.
- [7] K. Benzid, A. Chetoui, M. Maamache, P. Turek, and J. Tribollet, "Intrinsic decoherence and Rabi oscillation damping of  $Mn^{2+}$  and  $Co^{2+}$  electron spin qubits in bulk ZnO," EPL Europhys. Lett., vol. 104, no. 4, p. 47005, Nov. 2013.
- [8] J. Tribollet, J. Behrends, and K. Lips, "Ultra long spin coherence time for  $Fe^{3+}$  in ZnO: A new spin qubit," EPL Europhys. Lett., vol. 84, no. 2, p. 20009, Oct. 2008.
- [9] N. A. Gershenfeld, "Bulk Spin-Resonance Quantum Computation," Science, vol. 275, no. 5298, pp. 350–356, Jan. 1997.
- [10] D. V. Averin, "Adiabatic controlled-NOT gate for quantum computation," in Quantum Computing and Quantum Communications, Springer, Vol. 105, No. 10, pp. 413–425, 1998.
- [11] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," J. Appl. Phys., vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [12] M. Kakazey, M. Vlasova, E.A. Juarez-Arellano, T. Torchynska, "EPR detection of sphalerite ZnO in mechanically treated ZnO+0.1C nanosystem," Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 39, pp. 775–780, 2015.
- [13] D. V. Azamat and M. Fanciulli, "The structure of charge-compensated  $Fe^{3+}$  ions in ZnO," Phys. B Condens. Matter, vol. 401–402, pp. 382–385, Dec. 2007.

- [14] D. V. Azamat, J. Debus, D. R. Yakovlev, V. Y. Ivanov, M. Godlewski, M. Fanciulli, and M. Bayer, "Ground and excited states of iron centers in ZnO: Pulse-EPR and magneto-optical spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 19, p. 195202, Nov. 2015.
- [15] Y. S. Kutin, G. V. Mamin, and S. B. Orlinskii, "Identification of  $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}^+$  complexes in ZnO by means of high-frequency EPR/ENDOR spectroscopy," *J. Magn. Reson.*, vol. 237, pp. 110–114, Dec. 2013.
- [16] S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, F. M. Gelardi, and R. N. Shakhmuratov, "Transient nutations decay: The effect of field-modified dipolar interaction," *Phys. Rev. A*, vol. 59, no. 5, p. 4087, 1999.
- [17] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Cengage Learning, 2011.
- [18] R. P. Feynman, F. R. P. S. M. L. L. R. B, R. B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics, Desktop Edition Volume II: The New Millennium Edition*. Basic Books, 2013.
- [19] M. Brustolon, *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*. John Wiley & Sons, 2009.
- [20] A. Schweiger and G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*. Oxford University Press, 2001.
- [21] F. Bloch, "Nuclear induction," *Phys. Rev.*, vol. 70, no. 7–8, p. 460, 1946.
- [22] H. C. Torrey, *Transient Nutations in Nuclear Magnetic Resonance*. *Phys. Rev.*, Vol. 76, no. 8, pp. 1059-1068, 1949.
- [23] S. Stoll, EasySpin - EPR spectrum simulation. <http://easyspin.org>.
- [24] E. L. Hahn, "Spin Echos", *Physical Review*, vol. 80, no. 4, Nov. 1950.
- [25] L. Allen and J. H. Eberly, *Optical Resonance and Two-level Atoms*. Courier Corporation, 1975.
- [26] A. V. Astashkin and Y. D. Tsvetkov, "A new algorithm for analysis of ESEEM from distant matrix nuclei," *Appl. Magn. Reson.*, vol. 6, no. 3, pp. 411–426, 1994.
- [27] Peter W. Shor, "Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer," *Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol. 26, no. 5, p. 1484, Oct. 1997.
- [28] D. Deutsch and R. Jozsa, "Rapid Solution of Problems by Quantum Computation," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 439, no. 1907, pp. 553–558, Dec. 1992.
- [29] A. Blais, Thèse: "Calcul quantique universel sur qubits supraconducteurs", Université de Sherbrooke, 1999.
- [30] Xavier Lacour, Thèse de doctorat, "Information Quantique par Passage Adiabatique, Portes Quantiques et Decoherence", Université de Bourgogne, 2007.
- [31] J. Kuntzmann, Hohn Franz E. "Applied Boolean algebra. An elementary introduction", Deuxième édition, The Macmillan Company, New York, et Collier-Macmillan Limited, Londres," *J. Symb. Log.*, vol. 33, no. 02, pp. 304–304, Jul. 1968.

- [32] J. Tribollet, "Theory of the electron and nuclear spin coherence times of shallow donor spin qubits in isotopically and chemically purified zinc oxide," *Eur. Phys. J. B*, vol. 72, no. 4, pp. 531–540, Dec. 2009.
- [33] J. Pescia, "La Relaxation des spins électroniques avec le réseau (Théorie élémentaire et méthodes de mesure du temps T1)," *J. Phys.*, vol. 27, no. 11–12, pp. 782–800, 1966.
- [34] R. Orbach, "Spin-Lattice Relaxation in Rare-Earth Salts," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 264, no. 1319, pp. 458–484, Dec. 1961.
- [35] A. Ferretti, M. Fanciulli, A. Ponti, and A. Schweiger, "Electron spin-echo relaxation and envelope modulation of shallow phosphorus donors in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 23, Dec. 2005.
- [36] S. T. Ochsenbein and D. R. Gamelin, "Quantum oscillations in magnetically doped colloidal nanocrystals," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 2, pp. 112–115, Feb. 2011.
- [37] A. M. Tyryshkin, S. Tojo, J. J. L. Morton, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, T. Schenkel, M. L. W. Thewalt, K. M. Itoh, and S. A. Lyon, "Electron spin coherence exceeding seconds in high-purity silicon," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 2, pp. 143–147, Dec. 2011.
- [38] W. M. Witzel and S. Das Sarma, "Quantum theory for electron spin decoherence induced by nuclear spin dynamics in semiconductor quantum computer architectures: Spectral diffusion of localized electron spins in the nuclear solid-state environment," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 3, Jul. 2006.
- [39] E. Baibekov, I. Kurkin, M. Gafurov, B. Endeward, R. Rakhmatullin, and G. Mamin, "Coherence times and Rabi oscillations in  $\text{CaWO}_4\text{:Cr}^{5+}$  crystal," *J. Magn. Reson.*, vol. 209, no. 1, pp. 61–68, Mar. 2011.
- [40] W. M. Walsh Jr and L. W. Rupp Jr, "Paramagnetic Resonance of Trivalent  $^{57}\text{Fe}$  in Zinc Oxide," *Phys. Rev.*, vol. 126, no. 3, p. 952, 1962.
- [41] P. Sati, R. Hayn, R. Kuzian, S. Régnier, S. Schäfer, A. Stepanov, C. Morhain, C. Deparis, M. Laügt, M. Goiran, and Z. Golacki, "Magnetic Anisotropy of  $\text{Co}^{2+}$  as Signature of Intrinsic Ferromagnetism in  $\text{ZnO} : \text{Co}$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 1, Jan. 2006.
- [42] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. OUP Oxford, 2012.
- [43] B. Bleaney and D. J. E. Ingram, "The Paramagnetic Resonance Spectra of Two Salts of Manganese," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 205, no. 1082, pp. 336–356, Feb. 1951.
- [44] P. B. Dorain, "Electron Paramagnetic Resonance of Manganese (II) in Hexagonal Zinc Oxide and Cadmium Sulfide Single Crystals," *Phys. Rev.*, Vol. 112, no. 4, pp. 1058–1060, 1958.
- [45] F. Neese and E. I. Solomon, "Calculation of Zero-Field Splittings, g-Values, and the Relativistic Nephelauxetic Effect in Transition Metal Complexes. Application to

High-Spin Ferric Complexes ,” *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 26, pp. 6568–6582, Dec. 1998.

- [46] X. Y. Kuang, “Ground-state zero-field splitting of  $\text{Mn}^{2+}$  ions in ZnO and CdSe crystals,” *Phys. Lett., Vol. A* 213, pp. 89-92, 1996.
- [47] S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I. N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov, and B. Barbara, “Rare-earth solid-state qubits,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 1, pp. 39–42, Jan. 2007.
- [48] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, and G. A. Gehring, “Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO,” *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 673–677, Sep. 2003.
- [49] F. Mentink-Vigier, “Matériau paramagnétique pour l’information quantique: manipulations des spins électroniques et nucléaires dans  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{: Ti}$ ,” *Chimie ParisTech*, 2011.
- [50] G. W. Morley, D. R. McCamey, C. Boehme, and J. van Tol, “Electrically detected Rabi oscillations of phosphorus qubits in silicon,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 248, no. 11, pp. 2697–2699, Nov. 2011.
- [51] W. Akhtar, T. Sekiguchi, T. Itahashi, V. Filidou, J. J. L. Morton, L. Vlasenko, and K. M. Itoh, “Rabi oscillation and electron-spin-echo envelope modulation of the photoexcited triplet spin system in silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 11, Sep. 2012.
- [52] J. Tribollet, E. Aubry, G. Karczewski, B. Sermage, F. Bernardot, C. Testelin, and M. Chamarro, “Enhancement of the electron spin memory by localization on donors in a CdTe quantum well,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 20, May 2007.
- [53] L. Besombes, Y. Léger, L. Maingault, D. Ferrand, H. Mariette, and J. Cibert, “Probing the Spin State of a Single Magnetic Ion in an Individual Quantum Dot,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 20, Nov. 2004.
- [54] V. N. Golovach, M. Borhani, and D. Loss, “Electric-dipole-induced spin resonance in quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 16, Oct. 2006.
- [55] R. E. George, J. P. Edwards, and A. Ardavan, “Coherent Spin Control by Electrical Manipulation of the Magnetic Anisotropy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 2, Jan. 2013.
- [56] S. K. S. Parashar, B. S. Murty, S. Repp, S. Weber, and E. Erdem, “Investigation of intrinsic defects in core-shell structured ZnO nanocrystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 11, p. 113712, 2012.
- [57] T. Moe Børseth et al. “Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO,” *Applied Physics Letters*, Vol. 89, p. 262112, 2006.
- [58] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, “Intrinsic n -type versus p -type doping asymmetry and the defect physics of ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 7, Jan. 2001.

- [59] N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, and T. Shishido, "Variation of electrical properties on growth sectors of ZnO single crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 229, no. 1–4, pp. 98–103, Jul. 2001.
- [60] K. W. H. Stevens, "Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions," *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 65, no. 3, p. 209, 1952.
- [61] A. Ponti, "Electron-spin-echo envelope modulation arising from hyperfine coupling to a nucleus of arbitrary spin," *J. Magn. Reson.*, vol. 127, no. 1, pp. 87–104, 1997.
- [62] F. Wilczek and A. Zee, "Appearance of gauge structure in simple dynamical systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 24, p. 2111, 1984.
- [63] Y. Aharonov and J. Anandan, "Phase Change during a Cyclic Quantum Evolution," *Phys. Rev. Lett.* vol. 58, no. 16, p.1593, Apr. 1987.
- [64] A. Shapere and F. Wilczek, "Geometric phase In Physics." Word Scientific, Singapore, 1989.
- [65] Lin-guang Yang, Y. Feng-li, and Bo-zang Li, "Berry Phases for Many-Spin Systems with Anisotropy Exchange Interaction in a Strong Magnetic Field," *Chin. Phys. Lett.*, vol. 16, no. 7, p. 469, 1999.
- [66] Linguang Yang, Fengli Yan, "Berry phase for many-spin system with the uniaxial anisotropic exchange interaction in a time-dependent magnetic field," *Phys. Lett. A*, Vol. 298, pp. 73-77, 2002.
- [67] YAN Feng-Li and YANG Lin-Guang, "Berry Phases for the L-S Coupled System in a Time-Dependent Magnetic Field," *Commun. Theor. Phys. (Beijing, China)*, Vol. 35, no. 5, pp. 527–530, 2001.
- [68] D. Chruściński and A. Jamiołkowski, *Geometric Phases in Classical and Quantum Mechanics*. Boston, MA: Birkhäuser Boston, 2004.
- [69] T. Kato, "On the Adiabatic Theorem of Quantum Mechanics," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 5, no. 6, pp. 435–439, Nov. 1950.
- [70] C. A. Mead and D. G. Truhlar, "On the determination of Born–Oppenheimer nuclear motion wave functions including complications due to conical intersections and identical nuclei," *J. Chem. Phys.*, vol. 70, no. 5, pp. 2284–2296, Mar. 1979.
- [71] F. T. Arecchi, E. Courtens, R. Gilmore et H. Thomas, "Atomic Coherent States in Quantum Optics," *Phys. Rev. A*, Vol. 6, p. 2211, 1972.
- [72] T. Bitter and D. Dubbers, "Manifestation of Berry's topological phase in neutron spin rotation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 3, p. 251, 1987.
- [73] M. V. Berry, "Quantum Adiabatic Anholonomy, in Lectures given at a Ferrara School of Theoretical Physics on Anomalies, Defects ,Phases June 1989, published by Bibliopolis, Napoli, 1990.
- [74] R. Tycko, "Adiabatic rotational splittings and Berry's phase in nuclear quadrupole resonance," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 22, p. 2281, 1987.



- [75] M. Maamache, "Unitary transformation approach to the cyclic evolution of SU (1, 1) and SU (2) time-dependent systems and geometrical phases," J. Phys. Math. Gen., vol. 31, no. 32, p. 6849, 1998.
- [76] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F.Laloë, "Mécanique quantique T1," Hermann, 1977.
- [77] M. Maamache, "Exact solution and geometric angle for the classical spin system," Phys. Scr., vol. 54, no. 1, p. 21, 1996.
- [78] D. Hessinger, C. Bauer, M. Hubrich, G. Jeschke, and H.-W. Spiess, "Magic-Angle Sample Spinning Electron Paramagnetic Resonance—Instrumentation, Performance, and Limitations," J. Magn. Reson., vol. 147, no. 2, pp. 217–225, Dec. 2000.
- [79] J. W. Hennel and J. Klinowski, "Magic-Angle Spinning: a Historical Perspective; in New Techniques in Solid-State NMR," Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, Vol. 246, pp. 1–14, 2005.
- [80] D. De Munshi, M. Mukherjee, and B. Dutta Roy, "Berry phase generation and measurement in a single trapped ion." Physics Letters A, Vol. 377, no. 3-4, pp. 228–231, 2013.
- [81] M. Goldman, "Theory of EPR on a rotating sample: An illustration of Berry's phase," Eur. Phys. J. B-Condens. Matter Complex Syst., vol. 2, no. 2, pp. 147–156, 1998.
- [82] R. A. Bertlmann, K. Durstberger, Y. Hasegawa, and B. C. Hiesmayr, "Berry phase in entangled systems: A proposed experiment with single neutrons," Phys. Rev. A, vol. 69, no. 3, Mar. 2004.
- [83] H. Vezin, Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman – UMR 8516, Université de Lille; et FR 3443 du CNRS (réseau national "RENARD").
- [84] T. Weber, E 560-P User's Manual. Bruker BioSpin Corporation, 2008.
- [85] P. Bertrand, La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique - Applications: Applications. EDP Sciences, 2014.
- [86] C. Rudowicz, "On the relations between the zero-field splitting parameters in the extended Stevens operator notation and the conventional ones used in EMR for orthorhombic and lower symmetry," J. Phys. Condens. Matter, vol. 12, no. 25, p. L417, 2000.
- [87] K. Szász, T. Hornos, M. Marsman, and A. Gali, "Hyperfine coupling of point defects in semiconductors by hybrid density functional calculations: The role of core spin polarization," Phys. Rev. B, vol. 88, no. 7, Aug. 2013.

## Résumé

---

Nous avons étudié, par RPE impulsionnelle, la cohérence quantique et des spins électroniques des ions de transition  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , et des complexes  $Fe^{3+}/Cs^{+}$  et  $Fe^{3+}/Na^{+}$ , tous présents dans le ZnO monocristallin. Nous avons trouvé que l'anisotropie magnétique peut altérer la cohérence de la phase dynamique des qubits des spins électroniques. Nous avons mesuré une faible décohérence pour les spins d'ions  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans ZnO, qui ont tous deux une faible anisotropie magnétique uniaxiale, tandis que les ions  $Co^{2+}$  isolés avec une très forte anisotropie magnétique uniaxiale, une décohérence rapide a été mise en évidence. Nous avons trouvé que les spins électroniques des complexes de type  $Fe^{3+}/Cs^{+}$ , ayant un tenseur d'anisotropie magnétique plus complexe que la simple anisotropie uniaxiale des ions  $Fe^{3+}$  isolés, possèdent presque le même temps de décohérence. Par la méthode des perturbations, nous avons mis en évidence théoriquement un terme supplémentaire à la phase habituelle de Berry, dû à l'anisotropie magnétique et qui existe dans tout système ayant un spin  $S > 1/2$ .

**Mots-clés:** bits quantique, anisotropie magnétique (éclatement en champ nul), phase dynamique, phase géométrique, spin électronique, métaux de transition, résonance paramagnétique électronique (RPE).

## Abstract

---

We studied by pulsed EPR (p-EPR), the quantum coherence of electronic spins qubits of isolated transition metal ions of  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{3+}/Cs^{+}$  as well as  $Fe^{3+}/Na^{+}$  complexes, all found as traces in mono-crystalline ZnO. Indeed, we experimentally demonstrated that the magnetic anisotropy can alter the coherence of the dynamic phase of electronic spins qubits. We found a small decoherence for  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ , spins having a small uniaxial magnetic anisotropy, and on the contrary, we found a very strong decoherence for  $Co^{2+}$  spins having a very strong uniaxial magnetic anisotropy. We found that the electronic spins of the  $Fe^{3+}/Cs^{+}$  complex, having a more complex tensor magnetic anisotropy compared to the simplest uniaxial one of isolated  $Fe^{3+}$  spins in ZnO, have almost the same coherence time. By the perturbation method, we have found theoretically an additional term to the usual geometric Berry phase, due to the magnetic anisotropy which exists in any system having a spin  $S > 1/2$ .

**Keywords:** quantum bits (qubits), magnetic anisotropy (Zero Field Splitting), dynamical phase, geometrical phase, electron spin, transition metals, and electron paramagnetic resonance (EPR).