

Димерная самоорганизация примесных ионов иттербия в монокристаллах синтетического форстерита

В. Ф. Тарасов⁺¹⁾, А. А. Суханов⁺, В. Б. Дудникова*, Е. В. Жариков^{#×}, Д. А. Лис[#], К. А. Субботин^{#×}

⁺Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

[#]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[×]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 мая 2017 г.

Методом стационарной и импульсной ЭПР-спектроскопии в X-диапазоне исследованы парамагнитные центры, образованные примесными ионами Yb^{3+} в синтетическом форстерите (Mg_2SiO_4), выращенном методом Чохральского. Такие центры представляют собой одиночные ионы, замещающие магний в двух различных кристаллографических позициях, обозначаемых M1 и M2, и димерные ассоциаты, образованные двумя ионами Yb^{3+} в близлежащих позициях M1. Установлено, что имеется ярко выраженный механизм, благоприятствующий самоорганизации ионов иттербия в димерные ассоциаты в процессе роста кристаллов, а механизм спин-спиновой связи между ионами иттербия в ассоциате имеет преимущественно диполь-дипольный характер, что позволяет управлять энергией спин-спиновой взаимодействия изменением ориентации внешнего магнитного поля. Методом межатоминых потенциалов с использованием программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) проведено структурное компьютерное моделирование кластерных центров иттербия в кристаллах форстерита. Установлено, что для ионов иттербия, замещающих магний в позиции M1, наиболее энергетически выгодно образование димерных ассоциатов в виде цепочки, параллельной кристаллографической оси c , состоящей из двух ионов иттербия с магниевой вакансией между ними.

DOI: 10.7868/S0370274X17140053

Введение. В последнее время большое внимание уделяется поиску путей практической реализации квантовых вычислений. Для реализации элементарных алгоритмов квантовых операций необходимы два связанных квантовых бита (кубита). В работах [1, 2] проанализированы перспективы реализации кубитов на основе электронных спинов редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллах и молекулярных кластерах. Примесные РЗ-ионы в диэлектрических кристаллах рассматриваются как перспективная основа для реализации квантовой памяти [3–6]. Это связано с возможностью переноса возбуждения из оптического диапазона на электронные и ядерные спины, что позволяет значительно увеличить время сохранения когерентности [7–9].

Для квантовой информатики может представлять интерес совмещение процессов хранения и обработки квантовой информации. Для этого в качестве элементов хранения квантовой информации можно использовать димерные ассоциаты РЗ ионов, и

на этой основе осуществлять элементарные алгоритмы квантовых вычислений. Для практической возможности реализации алгоритмов квантовых вычислений на электронных спинах электронные кубиты должны удовлетворять определенным требованиям. Важнейшие из них – большое время сохранения когерентного состояния и величина спин-спиновой связи. Для реализации большого времени сохранения когерентности в двухкубитной системе необходимо минимизировать влияние соседних электронных спинов. Для этого в качестве кубитов на электронных спинах предлагается использовать димеры РЗ-ионов, локализованных в сложных молекулярных системах [2], а для димеров, образованных примесными РЗ-ионами в кристаллах, концентрация примесных парамагнитных центров не должна превышать 0.01 ат. %.

При статистическом распределении примесных ионов по узлам решетки отношение концентраций таких димерных центров C_{dim} и одиночных ионов C_{single} , определяется соотношением [10]:

$$C_{\text{dim}}/C_{\text{single}} = 2c(1 - c)^2, \quad (1)$$

¹⁾e-mail: tarasov@kfti.knc.ru

где c – общая концентрация примесных ионов в кристалле по отношению к замещаемому ими основному компоненту матрицы.

В этом случае при малых концентрациях РЗ-ионов вероятность образования димеров весьма низка. Поэтому большой интерес представляют материалы, в которых по каким-либо причинам наблюдается самоорганизация примесных ионов в димерные ассоциаты, приводящая к существенному превышению концентрации димерных центров над величиной, определяемой соотношением (1). Одним из кристаллов, в которых димерная самоорганизация ионов гольмия и тербия была обнаружена методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), является синтетический форстерит Mg_2SiO_4 [11, 12].

Известно, что диполь-дипольное взаимодействие между электронными спинами существенно анизотропно. Его энергия зависит от угла между направлением радиус-вектора, соединяющего ионы, и направлением магнитного момента электронной оболочки. В таком случае, изменяя направление внешнего магнитного поля, можно установить значение спин-спинового взаимодействия, оптимальное для реализации квантовых логических операций. В данной работе сообщается о результатах исследования методом ЭПР структуры и магнитных свойств парамагнитных центров, образованных примесными ионами иттербия в монокристаллах синтетического форстерита. Показано, что для ионов иттербия наблюдается ярко выраженный эффект димерной самоорганизации, а значение энергии спин-спинового взаимодействия зависит от направления внешнего магнитного поля, при определенных ориентациях проходя через нулевое значение.

Результаты и обсуждение. Монокристалл $Yb:Mg_2SiO_4$ для исследований был выращен из расплава, содержащего 0.15 ат. % ионов Yb^{3+} , методом Чохральского из иридиевого тигля, диаметром и высотой 30 мм, на монокристаллическую затравку, вырезанную вдоль кристаллографической оси a (здесь и далее кристаллографические оси указаны в установке $Pbnm$). Скорость вытягивания составляла 1 мм/ч, скорость вращения – 6 об./мин. Шихту для выращивания готовили путем тщательного перемешивания необходимых количеств реактивов MgO , SiO_2 и Yb_2O_3 классификации ОСЧ.

Измерения проводили на спектрометре ЭПР ELEXSYS E580 с диэлектрическим резонатором в X-диапазоне при температуре 10 К. Образец для ЭПР-исследований был вырезан из срединной части були в виде кубика размером $3 \times 3 \times 3$ мм с граня-

ми, ориентированными по кристаллографическим плоскостям. Ориентацию выращенного кристалла относительно кристаллографических осей уточняли методом оптической микроскопии в поляризованном сходящемся свете на микроскопе “Биомед 5П”. Погрешность ориентации составила не более $\pm 1^\circ$. Концентрация иттербия в образце, определенная с помощью метода индуктивно связанной плазмы (ICP MS) и абсорбционной спектроскопии, составила $2.5 \cdot 10^{-4}$ ат. %.

Кристаллическая структура форстерита описана в [13]. В элементарной ячейке форстерита имеются по 4 иона Mg^{2+} в двух структурно неэквивалентных позициях, обозначаемых M1 и M2. Кристаллическое поле в позиции M1 имеет инверсионную симметрию с точечной группой симметрии C_i , главные магнитные оси парамагнитных центров в позиции M1 отклонены от кристаллографических плоскостей, и при произвольной ориентации магнитного поля все 4 позиции M1 магнитно-неэквивалентны. Кристаллическое поле в позиции M2 с точечной группой симметрии C_s имеет зеркальную плоскость симметрии, перпендикулярную оси c , поэтому для парамагнитных центров в позиции M2 имеются только два магнитно неэквивалентных центра, главные магнитные оси которых должны быть параллельны оси c или лежать в плоскости (ab) . Данное обстоятельство позволяет по ориентационным зависимостям спектров ЭПР однозначно установить тип позиции, в которой находится примесный ион.

На рис. 1 приведена ориентационная зависимость спектров ЭПР форстерита, легированного иттербием, при вращении магнитного поля в плоскости (bc) . Видно, что по своей ориентационной зависимости резонансные линии на спектрах делятся на группы. Для группы из двух линий, обозначенных как M2, экстремальные положения резонансных линий совпадают с кристаллографическими осями. Поэтому можно сделать вывод, что эта группа линий принадлежит двум магнитно неэквивалентным ионам иттербия в позиции M2. Для двух групп линий, обозначенных как M1(1) и M1(2), ориентации магнитного поля, соответствующие экстремальным положениям линий на спектрах, отличаются от кристаллографических осей. Следовательно, эти группы линий принадлежат иттербию в кристаллографической позиции M1. Для анализа структуры и магнитных свойств иона иттербия в позиции M1 необходимо более детально рассмотреть спектры, показанные на рис. 1, на вставке которого в более крупном масштабе представлена часть спектров, выделенная прямоугольником.

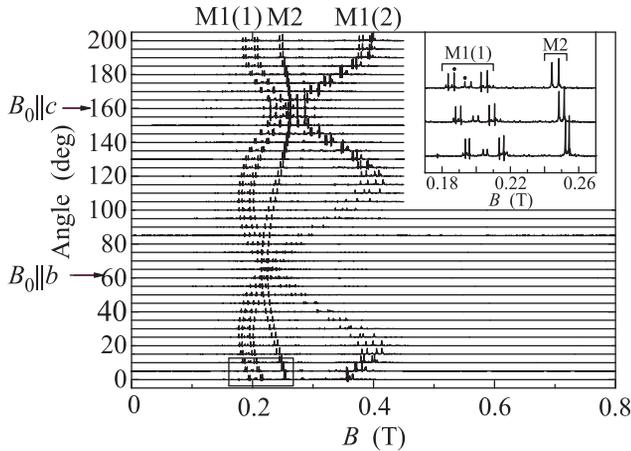


Рис. 1. Спектры ЭПР монокристалла синтетического форстерита, легированного иттербием, записанные при вращении магнитного поля вокруг кристаллографической оси a . Положение спектров по оси ординат соответствует ориентации магнитного поля при записи спектра. Рабочая частота спектрометра 9.723 ГГц, температура образца 10 К

Можно отметить три особенности резонансных линий, представленных на этих спектрах.

Первая особенность. Обычно на стационарных спектрах ЭПР, записанных в стандартном режиме с модуляцией магнитного поля, форма линий резонансных переходов представляет производную от резонансного поглощения по магнитному полю. На спектрах, приведенных на рис. 1, форма линий соответствует собственно резонансному поглощению (линии одиночных ионов в позициях M1 и M2), или суперпозиции линии поглощения и ее производной (линии димерного ассоциата). Мы объясняем аномальную форму линии резонансных переходов одновременным возбуждением магнитных дипольных и электрических квадрупольных резонансных переходов магнитной и электрической компонентами микроволнового поля, сосуществующих в диэлектрическом резонаторе спектрометра ELEXSES E-580 [14, 15].

Вторая особенность. В группе линий M1(1) присутствуют три пары линий вместо одной. На рис. 1 видно, что ориентационные зависимости этих линий практически идентичны, т.е. все шесть линий принадлежат ионам иттербия в идентичной кристаллографической позиции. Наличие 6-ти линий можно объяснить, если предположить, что две центральные линии принадлежат двум магнитно-неэквивалентным центрам, образованным одиночным ионом иттербия, а крайние пары линий принадлежат димерным ассоциатам ионов иттербия.

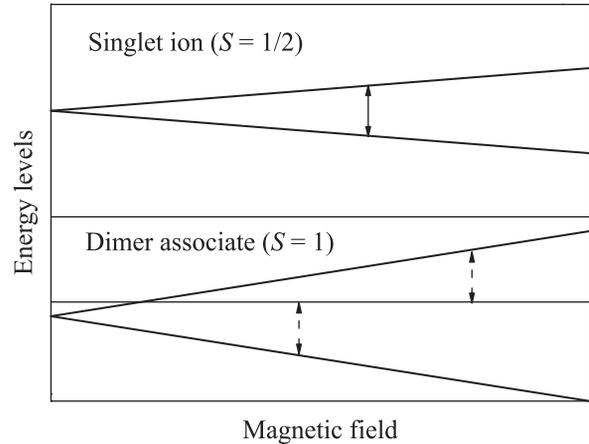


Рис. 2. Схема энергетических уровней одиночного иона с эффективным спином $S = 1/2$ и димерного ассоциата с полным эффективным спином $S = 1$. Стрелками показаны резонансные переходы, регистрируемые на спектрах ЭПР

На рис. 2 представлены схемы электронных уровней одиночного иона с эффективным спином $S = 1/2$ и димерного ассоциата с полным спином $S = 1$. Стрелками показаны резонансные переходы с изменением магнитного квантового числа $\Delta m = \pm 1$. Доказательством того, что крайние пары линий принадлежат димерным ассоциатам иттербия, являются результаты измерений частоты нутаций Раби для одиночного иона ν_{single} и димерного ассоциата ν_{dim} соответственно. Для резонансного перехода с изменением магнитного квантового числа $\Delta m_z = \pm 1$ частота нутаций определяется выражением [16]:

$$\nu(m_s, m_s + 1) = \frac{g\beta_e H_1}{h} \sqrt{S(S+1) - m_s(m_s + 1)}, \quad (2)$$

где S – полный эффективный электронный спин парамагнитного центра ($S = 1/2$ для одиночного иона и $S = 1$ для димерного ассоциата), m_s – проекция электронного спина на ось квантования, g – эффективный g -фактор, β_e – магнетон Бора, H_1 – амплитуда микроволнового магнитного поля.

На рис. 3 представлены результаты измерений зависимости амплитуды спинового эхо от длительности первого микроволнового импульса в двухимпульсной последовательности Хана, $\tau = \tau_1 - \tau_0$, где τ_1 – длительность первого импульса, τ_0 – длительность 90° импульса, при которой эхо имеет максимальную интенсивность ($\tau_0 = 11$ нс и $\tau_0 = 16$ нс для димерного ассоциата и одиночного иона соответственно). Оказалось, что при одних и тех же экспериментальных условиях частоты нутаций Раби для димерного ассоциата и одиночного иона равны $\nu_{\text{dim}} = 22.4 \pm 1$ МГц и $\nu_{\text{single}} = 16.2 \pm 1$ МГц соответственно. Отношение

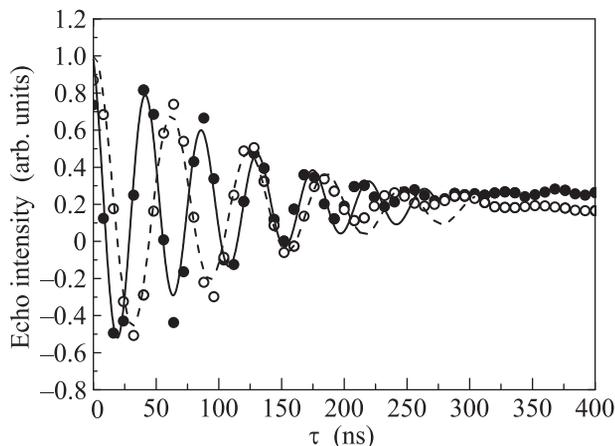


Рис. 3. Зависимость амплитуды спинового эхо от длительности первого микроволнового импульса в двухимпульсной последовательности Хана для резонансных переходов иттербия в форстерите. Пустые и заполненные кружки – эксперимент для одиночного иона и димерного ассоциата соответственно, линии – аппроксимация экспериментальных данных экспоненциально затухающими косинусоидами

$\nu_{\text{dim}}/\nu_{\text{single}} \approx 1.38$ очень близко к теоретическому соотношению для центров со спинами $S = 1$ и $S = 1/2$, вычисленному с использованием выражения (2): $\nu_{\text{dim}}/n\nu_{\text{single}} = \sqrt{2} = 1.414$.

Третья особенность. На спектрах, приведенных на вставке рис. 1, видно, что резонансные линии димерного ассоциата в позиции M1 (правая и левая пары линий) имеют заметно большую интенсивность, чем линии одиночного иона (центральная пара). Поскольку ориентационные зависимости для одиночных ионов и димерных ассоциатов практически идентичны, их волновые функции и, следовательно, вероятности резонансных переходов для одиночного иона и димерного ассоциата не должны сильно отличаться. Это означает, что концентрация димерных ассоциатов превышает концентрацию одиночных ионов. В то же время, при малой концентрации примесных ионов и строго статистическом их распределении в магниевой подрешетке отношение концентрации димерных ассоциатов к концентрации одиночных ионов в соответствии с (1) должно быть чрезвычайно малым и составлять величину порядка $5 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, в форстерите, легированном иттербием, существует механизм, благоприятствующий самоорганизации примесных ионов иттербия в димерные ассоциаты. По-видимому, этот механизм связан с необходимостью компенсировать избыточный катионный заряд при гетеровалентном замещении трехвалентным ионом иттербия двухвалентного

иона магния. При этом, для соблюдения электронейтральности кристалла требуется специальный компенсатор заряда, формирование которого увеличивает внутреннюю энергию кристаллической решетки. При отсутствии специальных компенсаторов минимальное повышение внутренней энергии достигается при формировании примесных ионов иттербия в димерные ассоциаты, состоящие из двух трехвалентных примесных ионов, замещающих три иона магния с образованием магниевой вакансии вблизи ионов иттербия. Данный вывод подтверждается структурным компьютерным моделированием кластерных центров иттербия в кристаллах форстерита, проведенным методом межатомных потенциалов. Для моделирования использована программа GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [17]. Для описания взаимодействия иттербий-кислород были взяты данные из работы [18], для форстерита использовались позиционно-зависимые параметры потенциалов взаимодействия из работы [19]. Возможные структуры димеров иттербия, локализованных в M1 позиции, при локальной компенсации заряда представлены на рис. 4.

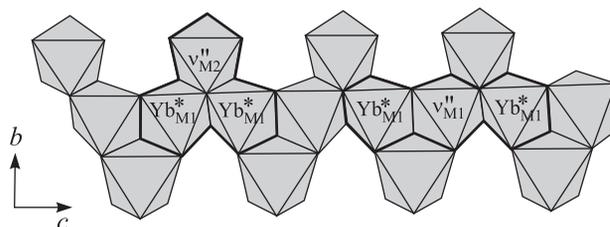


Рис. 4. Проекция кислородных октаэдров структуры форстерита на плоскость (bc) и варианты возможного строения димерных центров ионов иттербия, локализованных в позиции M1, при локальной компенсации заряда

Как было установлено, наиболее энергетически выгодным является образование димерных ассоциатов, состоящих из пары ионов трехвалентного иттербия с магниевой вакансией между ними. При этом, ионы иттербия замещают два магниевых иона в позиции M1, образуя цепочку, параллельную кристаллографической оси c . Компенсация избыточного катионного заряда происходит за счет магниевой вакансии, локализованной между ионами иттербия. Энергия растворения в расчете на один ион иттербия в этом случае составляет 0.8 эВ , т.е. уменьшается на 1.7 эВ по сравнению со статистическим распределением этих дефектов, энергия растворения которых составляет 2.5 эВ .

Изучение ориентационных зависимостей резонансных линий на спектрах ЭПР при вращении магнитного поля в трех кристаллографических плоскостях позволило определить магнитные характеристики всех наблюдаемых центров иттербия и установить, что димерные ассоциаты образованы ионами иттербия, замещающими магний в магнитно-эквивалентных позициях, т.е. на практике реализуется структура димерного ассоциата, расположенного в правой части рис. 4. Для определения характеристик димерного ассоциата и вычислений теоретических зависимостей использован пакет программ EasySpin [20, 21]. Наилучшее совпадение экспериментальных данных с расчетом получено при главных значениях g -тензора $g_x = 4.981$, $g_y = 2.083$, $g_z = 0.561$ и углах Эйлера (последовательность поворотов zyz), определяющих ориентацию осей g -тензора (x, y, z) относительно кристаллографических осей (a, b, c) для одного из магнитно-неэквивалентных центров: $\alpha = 307.3^\circ$; $\beta = 83.6^\circ$; $\gamma = 67.3^\circ$. Для трех других центров углы Эйлера можно определить, используя свойства симметрии кристаллической решетки. Для тензора спин-спинового взаимодействия получены главные значения $J_x = -146.8$ МГц, $J_y = 1121.8$ МГц, $J_z = 553.1$ МГц и углы Эйлера $\alpha = 275.4^\circ$, $\beta = 40.2^\circ$, $\gamma = 296.8^\circ$.

На рис. 5 приведены ориентационные зависимости для резонансных переходов димерного ассоциата при вращении магнитного поля в плоскости (bc) . На рис. 5b видно, что значение и знак энергии спин-спинового взаимодействия зависят от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей. Это означает, что спин-спиновое взаимодействие между ионами, образующими димерный ассоциат, имеет преимущественно диполь-дипольный характер и энергия взаимодействия зависит от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей.

Выводы. Примесные ионы иттербия входят в кристаллическую решетку монокристаллов форстерита в виде одиночных ионов и димерных ассоциатов, концентрация которых на несколько порядков превышает концентрацию ассоциатов, образующихся случайно при статистическом распределении примесных ионов по кристаллу. Данные ЭПР-спектроскопии и структурное компьютерное моделирование кластерных центров иттербия в кристаллах форстерита методом межатомных потенциалов показывают, что димерные ассоциаты состоят из пары ионов трехвалентного иттербия в кристаллографических позициях M1 с магниевой вакансией между

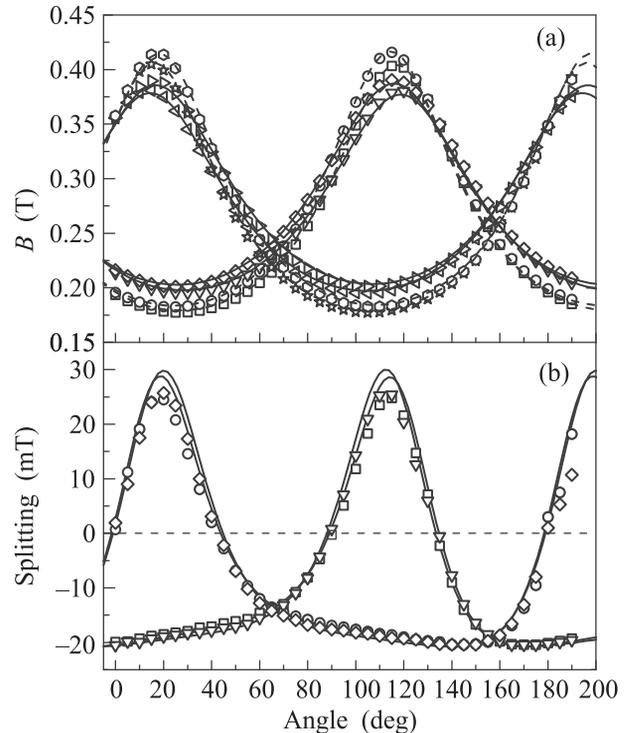


Рис. 5. Ориентационные зависимости резонансных переходов димерного ассоциата иттербия в форстерите при вращении магнитного поля в плоскости (bc) . Значки – эксперимент для четырех магнитно неэквивалентных позиций ионов иттербия, линии – расчет. (a) – Резонансные значения магнитного поля, сплошные и штриховые линии соответствуют резонансным линиям, расщепленным вследствие спин-спинового взаимодействия. (b) – Величина расщепления между резонансными линиями димерного ассоциата, показанными штриховыми стрелками на рис. 2

ними в цепочке трех кислородных октаэдров, параллельной кристаллографической оси c .

Спин-спиновое взаимодействие между ионами димерного ассоциата имеет преимущественно диполь-дипольный характер, поэтому значение и знак спин-спинового взаимодействия зависят от направления внешнего магнитного поля. Это делает димерные ассоциаты иттербия в монокристаллах синтетического форстерита перспективной основой для практической реализации элементарных алгоритмов квантовых вычислений на основе электронных спинов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта # 15-42-02324“p_a”.

1. S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I. N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov, and B. Barbara, *Nature Nanotechnology* **2**, 39 (2007).

2. F. Luis, A. Repolles, M. J. Martinez-Perez, D. Aguila, O. Roubeau, D. Zueco, P. J. Alonso, M. Evangelisti, A. Camon, J. Sese, L. A. Barrios, and G. Aromi, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 117203 (2011).
3. H. de Riedmatten, M. Afzelius, M. U. Staudt, C. Simon, and N. Gisin, *Nature* **456**, 773 (2008).
4. C. W. Thiel, T. Böttger, and R. L. Cone, *J. Lumin.* **131**, 353 (2011).
5. M. Bonarota, J.-L. Le Gouët, and T. Chanelière, *New J. Phys.* **13**, 013013 (2011).
6. C. W. Thiel, R. M. Macfarlane, Y. Sun, T. Böttger, N. Sinclair, W. Tittel, and R. L. Cone, *Laser Phys.* **24**, 106002 (2014).
7. M. Lovrić, P. Glasenapp, D. Suter, B. Tumino, A. Ferrier, P. Goldner, M. Sabooni, L. Rippe, and S. Kröll, *Phys. Rev. B* **84**, 104417 (2011).
8. P. Jobez, C. Laplane, N. Timoney, N. Gisin, A. Ferrier, P. Goldner, and M. Afzelius, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 230502 (2015).
9. M. Gündoğan, P. M. Ledingham, K. Kutluer, M. Mazzera, and H. de Riedmatten, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 230501 (2015).
10. M. Motokawa, H. Ohta, N. Makita, and H. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 322 (1992).
11. А. В. Гайстер, Е. В. Жариков, А. А. Коновалов, К. А. Субботин, В. Ф. Тарасов, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 753 (2003).
12. А. А. Коновалов, D. A. Lis, К. А. Субботин, V. F. Tarasov, and E. V. Zharikov, *Appl. Magn. Reson.* **45**, 193 (2014).
13. J. D. Birle, G. V. Gibbs, P. B. Moore, and J. V. Smith, *Amer. Mineral.* **53**, 807 (1968).
14. В. Ф. Тарасов, Р. Б. Зарипов, Н. К. Соловаров, А. А. Суханов, Е. В. Жариков, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 312 (2011).
15. V. F. Tarasov, R. B. Zaripov, N. K. Solovarov, A. A. Sukhanov, and E. V. Zharikov, *Appl. Magn. Reson.* **45**, 239 (2014).
16. A. Schweiger and G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, N.Y. (2001), p. 429.
17. J. Gale and A. L. Rohl, *Mol. Simul.* **29**, 291 (2003).
18. G. V. Lewis and C. R. A. Catlow, *J. Phys. C, Solid State Phys.* **18**, 1149 (1985).
19. В. Б. Дудникова, В. С. Урусов, Е. В. Жариков, *ФТТ* **56**, 1327 (2014).
20. S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **78**, 42 (2006).
21. S. Stoll and A. Schweiger, *Biol. Magn. Reson.* **27**, 299 (2007).