Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 3, с. 211 – 216 © 2018 г. 10 августа

ЭПР-спектроскопия примесных ионов тулия в монокристаллах ортосиликата иттрия

А. А. Суханов[+], *В. Ф. Тарасов*[+1)], *Ю. Д. Заварцев*[+*], *А. И. Загуменный*[+*], *С. А. Кутовой*[+*]

[+]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр РАН", 420029 Казань, Россия*

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

Поступила в редакцию 21 июня 2018 г.

После переработки 29 июня 2018 г.

Для примесных ионов Tm^{3+} в монокристаллах ортосиликата иттрия (Y_2SiO_5) стационарными методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса в диапазоне частот 50–100 ГГц при 4.2 К измерены частотно-полевые и ориентационные зависимости спектров ЭПР. Определены позиция примесного иона в кристаллической решетке и его магнитные характеристики. Импульсными методами электронного парамагнитного резонанса в диапазоне температур 5–15 К измерены температурные зависимости времен спин-решеточной и фазовой релаксации и установлена высокая эффективность прямого однофононного механизма спин-решеточной релаксации. Это сильно укорачивает время спин-решеточной релаксации при низких температурах и делает примесные ионы Tm^{3+} в Y_2SiO_5 перспективной основой для реализации быстродействующей квантовой памяти на основе редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах.

DOI: 10.1134/S0370274X18150122

Введение. В настоящее время в мире наблюдается большой интерес к различным проблемам квантовой информатики, включая квантовые вычисления, квантовую память и квантовую криптографию. Для практической реализации квантовых информационных систем необходима подходящая материальная база. Одними из наиболее перспективных кандидатов для квантовой памяти являются примесные редкоземельные (РЗ) ионы в диэлектрических кристаллах [1–4]. Электронно-ядерные спиновые системы этих материалов позволяют перенос когерентности между фотонами и электронно-ядерными спиновыми уровнями, обладающими при низких температурах длительным временем фазовой памяти [5–8]. В частности, на ионах Pr^{3+} в Y_2SiO_5 (YSO) была реализована оптическая память до 1 мин [7], а на ядерных спинах Eu^{3+} в YSO было получено время фазовой памяти 6 ч [8]. Среди систем, перспективных для квантовой памяти, исследовались также ионы эрбия [9] и неодима [10] в YSO. Ионы тулия в YSO также могут представлять интерес для квантовой информатики. Ранее вопросы реализации квантовой памяти на ионах тулия рассматривались для монокристаллов оксида иттрия [11], ниобата лития [12], иттрий-алюминиевого [13] и иттрий-галлиевого [14] гранатов.

Эффективность устройств квантовой памяти на РЗ ионах в кристаллах зависит от структуры и характеристик электронно-ядерных уровней. В частности, большой интерес представляет ситуация, когда производная зависимости энергии электронно-ядерного уровня от магнитного поля обращается в нуль. В этом случае спиновая система становится нечувствительной к флуктуациям внутренних магнитных полей, создаваемых соседними электронными и ядерными спинами, и время сохранения когерентности значительно увеличивается [15, 16].

Эффективным инструментом получения информации об электронно-ядерных уровнях является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). В данной работе методом ЭПР исследованы примесные ионы Tm^{3+} в YSO, измерена зависимость от магнитного поля двух нижних электронных спиновых уровней и время спин-решеточной и фазовой релаксации для резонансных переходов между этими уровнями. Ранее ионы Tm^{3+} в YSO исследовались методами оптической спектроскопии [17], и на них была получена перестраиваемая лазерная генерация на длине волны около 2 мкм [18].

Образцы и условия эксперимента. Кристаллическая структура YSO характеризуется моноклинной симметрией I2/a и имеет одну ось симметрии второго порядка b с перпендикулярной ей плоскостью скользящего отражения. В этой установке пара-

[1)]e-mail: tarasov@kfti.knc.ru

метры элементарной ячейки $a = 1.04$ нм, $b = 0.67$ нм, $c = 1.25$ нм [19]. Примесные ионы тулия могут замещать иттрий в двух структурно неэквивалентных позициях с точечной группой симметрии C_1, обозначаемых Y1 и Y2 [20]. Каждая из этих позиций имеет по две магнитно неэквивалентные позиции, которые становятся эквивалентными, если внешнее магнитное поле направлено параллельно или перпендикулярно оси b. Мы исследовали два образца YSO, легированных тулием, которые были выращены в слабо окислительной атмосфере методом Чохральского на промышленной установке "Кристалл-3М" из расплава, содержащего 0.01 (образец 1) и 0.001 (образец 2) ат. % Tm^{3+}. При этом использовался изотопически чистый ^{28}Si, не обладающий собственным ядерным моментом.

Измерения спектров ЭПР в стационарном режиме проводились в диапазоне частот 48–98 ГГц на квазиоптическом широкополосном спектрометре [21] с лампами обратной волны в качестве источников микроволнового излучения. В диапазоне частот 45–78 ГГц использовались промышленные генераторы Г4-141 и Г4-142. Образцы имели размеры около $10 \times 10 \times 10$ мм. Измерения проводились при температуре образца 4.2 K в геометрии Фогта, соответствующей ортогональной ориентации волнового вектора микроволнового излучения относительно направления внешнего магнитного поля $\mathbf{B}$, создаваемого резистивным электромагнитом в диапазоне 0–0.9 Тл. Вектор микроволнового магнитного поля $\mathbf{B}_1$ во всех случаях был направлен параллельно $\mathbf{B}$. Релаксационные измерения проводились на спектрометре ЭПР W-диапазона ELEXYS E-680 на частоте 94.168 ГГц в диапазоне температур 5–15 K. В этом случае образцы имели форму иголок с поперечными размерами около 0.5 мм и длиной 2 мм. Длинная ось образцов была ориентирована вдоль кристаллографической оси b.

При измерении ориентационных зависимостей параметров примесных центров в YSO в оптической спектроскопии и ЭПР обычно используется ортогональная лабораторная система координат, в которой за оси X и Y принимаются направления D_1 и D_2, лежащие в кристаллографической плоскости (ac) и совпадающие с поляризациями электрической компоненты электромагнитного поля, соответствующими максимальной экстинкции в скрещенных поляризаторах, ось Z совпадает с кристаллографической осью b [22, 23].

Результаты и обсуждение. Свободный ион Tm^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^{12}$ и основной мультиплет $^3H_6$ с полным угловым магнитным моментом J = 6. Тулий имеет один стабильный изотоп ^{169}Tm с ядерным спином I = 1/2. Поэтому спектры ЭПР парамагнитных центов, образованных ионов тулия, должны состоять из двух компонент, величина расщепления между которыми определяется энергией сверхтонкого взаимодействия между электронным и ядерным спинами. В результате измерений нами были обнаружены резонансные переходы, принадлежащие двум магнитно неэквивалентным ионам тулия, локализующимся в одной из двух кристаллографических позиций иттрия в кристаллической решетке YSO. На рисунке 1 представлены

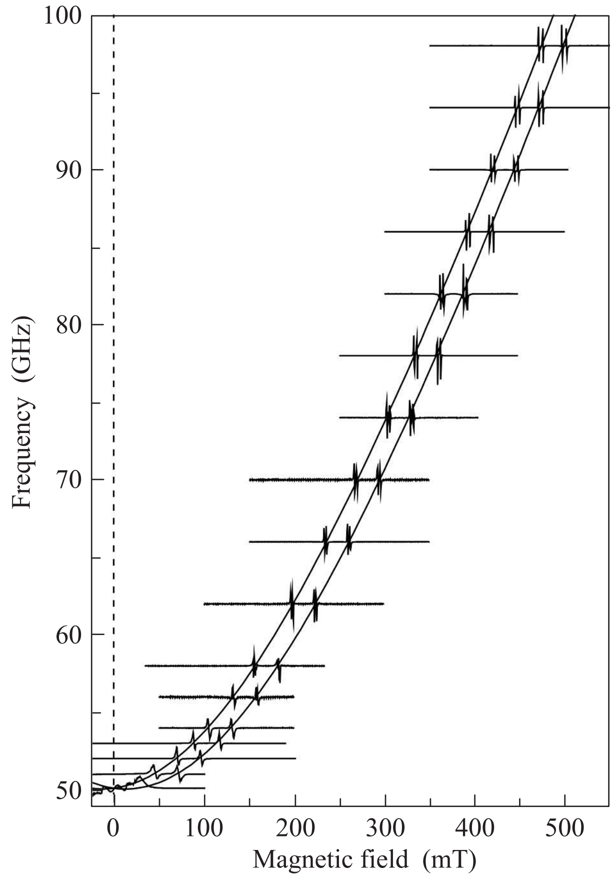

Рис. 1. Спектры ЭПР иона тулия в Y_2SiO_5, записанные для образца 1 на разных частотах при ориентации магнитного поля параллельно D_1. Положение нулевой линии спектров по оси ординат соответствует рабочей частоте спектрометра. Линии – расчет с использованием выражения (1)

спектры ЭПР иона тулия в YSO, записанные при разных частотах микроволнового генератора. Спектры представляют две пары линий, расщепление между парами определяется величиной сверхтонкого взаимодействия. Две линии в каждой паре принадлежат двум магнитно неэквивалентным центрам. Нелинейная зависимость положения линий на спектрах от частоты записи спектров характерна для резонансных переходов между синглетными электронными уровнями с ненулевым расщеплением в электрическом кристаллическом поле Δ. Если величина Δ много меньше энергии следующего возбужденного электронного уровня, два нижних уровня можно считать изолированным квазидублетом, для которого главные значения g-тензора $g_x = g_y = 0$ [24].

В этом случае для теоретического описания зависимости частоты резонансных переходов от магнитного поля можно использовать простое выражение [25]

$$\nu = \sqrt{\Delta^2 + (g_z \mu_\beta B_z + A_z I_z)^2}. \qquad (1)$$

Здесь ν – частота резонансного перехода, g_z – z-компонента g-тензора, μ_β – магнетон Бора, B_z – проекция внешнего магнитного поля на ось z парамагнитного центра, A_z – константа сверхтонкого взаимодействия, $I_z = \pm 1/2$ – значение z-компоненты ядерного спина. Отметим, что в области малых магнитных полей величина расщепления между двумя ядерными подуровнями зависит от внешнего магнитного поля. Это свойство может оказаться полезным при практической реализации процессов переноса когерентности между оптическим и микроволновым диапазонами. В магнитном поле около 13 мТл частота резонансного перехода для нижнего подуровня принимает минимальное значение $\nu_{\min} = \Delta$, а производная зависимости частоты перехода от магнитного поля обращается в нуль. В этом случае частота резонансного перехода становится нечувствительной к флуктуациям внутренних магнитных полей, создаваемых соседними электронными и ядерными спинами, и время сохранения когерентности должно значительно увеличиваться [15, 16].

Для определения величин параметров в выражении (1) необходимо знать угол θ между направлением внешнего магнитного поля и осью z парамагнитного центра. Данная информация извлекается из анализа ориентационных зависимостей спектров ЭПР. Преобразуя (1) легко получить выражение для ориентационной зависимости резонансных значений магнитного поля B_0

$$B_0 = \frac{\sqrt{\nu^2 - \Delta^2} - A_z I_z}{g_z \mu_\beta \cos(\theta)}. \qquad (2)$$

На рисунках 2 и 3 представлены ориентационные зависимости спектров ЭПР иона Tm^{3+} в YSO, полученные при вращении магнитного поля в плоскостях $(D_1 b)$ и $(D_1 D_2)$ соответственно. Видно, что имеются две магнитно неэквивалентных позиции иона тулия, z-оси которых отклонены от плоскости (ac) на углы

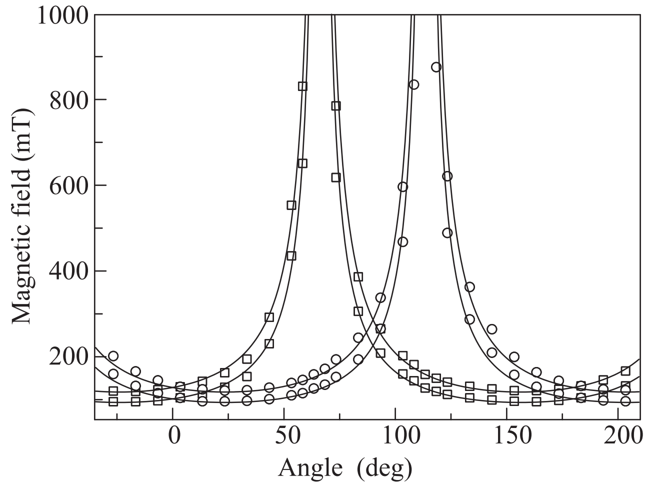

Рис. 2. Ориентационные зависимости спектров ЭПР иона Tm^{3+} в Y_2SiO_5 при вращении магнитного поля в плоскости (bD_1) для образца 1. При ориентации 0° магнитное поле параллельно D_1. Квадраты и кружки соответствуют различным магнитно неэквивалентным центрам. Линии – расчет с использованием выражения (2). Рабочая частота спектрометра 53.5 ГГц

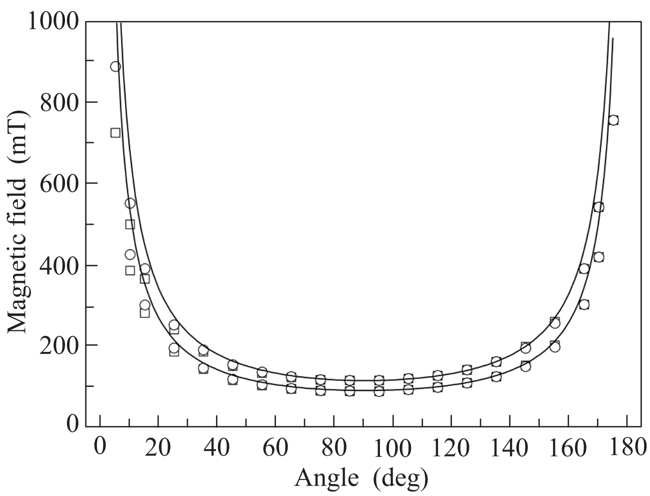

Рис. 3. Ориентационные зависимости спектров ЭПР иона Tm^{3+} в Y_2SiO_5 при вращении магнитного поля в плоскости $(D_1 D_2)$ для образца 1. При ориентации 90° магнитное поле параллельно D_1. Линии – расчет с использованием выражения (2). Рабочая частота спектрометра 53.0 ГГц

$\pm 24°$, а проекции этих осей на плоскость (ac) совпадают с направлением D_1.

Наилучшее описание экспериментальных данных теоретическими зависимостями, представленными линиями на рис. 1 и 2, получено при следующих параметрах: $\Delta = 50.06 \pm 0.1$ ГГц, $g_z = 14.0 \pm 0.1$, $A_z = 4.5 \pm 0.1$ ГГц. Величина g_z соответствует максимально возможному значению для основного мультиплета $^3H_6$ иона тулия. Полученное значение Δ хорошо согласуется с величиной энергии первого возбужденного штарковского уровня иона Tm^{3+} в позиции Y2 кристалла YSO $E = 1.6\,см^{-1} = 48\,ГГц$, полученной методами оптической спектроскопии [26]. Для ионов тулия в позиции Y1 энергия первого возбужденного уровня равна 390 ГГц [26]. Поэтому резонансные переходы иона тулия в позиции Y1 нами не наблюдались.

Начальное расщепление между основным и первым возбужденным уровнем иона тулия в Y_2SiO_5 превышает рабочую частоту широко распространенных спектрометров ЭПР X- и Q-диапазонов. Поэтому измерение релаксационных характеристик иона Tm^{3+} в YSO проводилось на спектрометре ЭПР W-диапазона ELEXYS E-680. Измерения проведены на резонансных переходах в магнитном поле 630 и 620 мТл для образцов 1 и 2 соответственно.

Для измерения времени фазовой релаксации (T_2) использовались двухимпульсная последовательность Хана – $\pi/2_x$(80 нс)-τ-π_x(160 нс)-τ-эхо, и последовательность Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (CPMG) – $\pi/2_x$(80 нс)-[τ(500 нс)-π_y(160 нс)-τ(500 нс)-эхо]$_{29}$. На рисунке 4 представлены результаты измерений температурной зависимости времени спада сигнала спинового эхо (T_m) для обоих образцов.

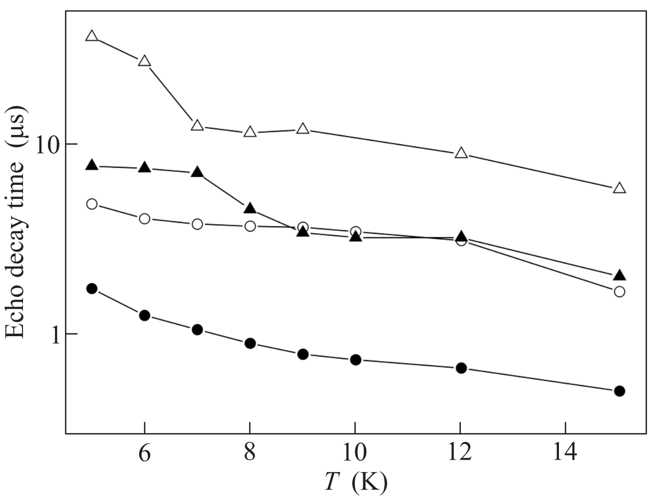

Рис. 4. Экспериментальные зависимости времени спада интенсивности спинового эхо от температуры. Заполненные и пустые значки – образцы 1 и 2 соответственно. Кружки и треугольники – импульсные последовательности Хана и CPMG соответственно. Линии соединяют значки между собой

Видно, что время спада сигнала эхо увеличивается при уменьшении концентрации ионов тулия. При этом во всем диапазоне температур время сохранения когерентности в спиновой системе, измеренное с применением импульсной последовательности CPMG, в несколько раз превышает время сохранения когерентности, измеренное с применением двухимпульсной последовательности Хана. Это означает, что во всем исследованном диапазоне температур основным механизмом, ограничивающим время сохранения когерентности в спиновой системе ионов тулия в исследованных образцах, является спектральная диффузия, заключающаяся в скачкообразном изменении частоты прецессии спина при случайном изменении ориентации соседних электронных или ядерных спинов. Это приводит к расфазировке векторов намагниченности разных групп спинов [27]. Для уменьшения влияния спектральной диффузии на время сохранения когерентности в спиновых системах применяют специальные импульсные последовательности динамического спинового развязывания (*Dynamical Decoupling*) [28]. Последовательность CPMG является самой первой и простейшей из них.

Значения времени спин-решеточной релаксации T_1 получены методом инверсия-восстановление, в котором регистрируется интенсивность эхо в импульсной последовательности – π_x(160 нс)-T-$\pi/2_x$(80 нс)-τ(500 нс)-π_x(160 нс)-τ(500 нс)-эхо при варьировании времени T. На рисунке 5 показаны температурные

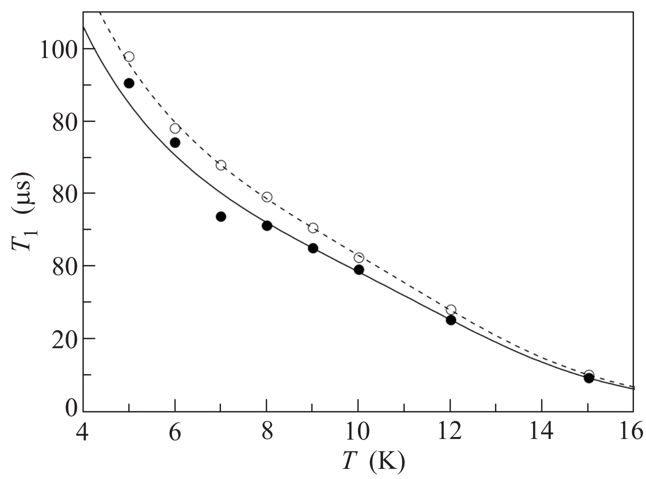

Рис. 5. Температурная зависимость времени T_1 для ионов Tm^{3+} в YSO. Сплошные и пустые кружки – эксперимент для образцов 1 и 2 соответственно. Линии – расчет с использованием выражения (3)

зависимости T_1 для двух исследованных образцов. Видно, что для образца 2 с меньшей концентрацией ионов тулия время T_1 при низких температурах несколько больше. Для моделирования температурных зависимостей скорости спин-решеточной релаксации мы использовали выражение

$$T_1^{-1} = AT + BT^n, \tag{3}$$

где первое слагаемое определяет вклад прямого однофононного процесса релаксации, а второе – рамановский двухфононный механизм. В зависимости от характеристик РЗ иона показатель степени n может меняться от 5 до 9 [29]. Наилучшее описание экспериментальных данных выражением (3) получено при значениях $A = 2.35 \cdot 10^3\,(\text{с}^{-1}\,\text{K}^{-1})$, $B = 1.73 \cdot 10^{-5}\,(\text{с}^{-1}\,\text{K}^{-9})$, $n = 8.3$ для образца 1, и $A = 2.08 \cdot 10^3\,(\text{с}^{-1}\,\text{K}^{-1})$, $B = 1.50 \cdot 10^{-5}\,(\text{с}^{-1}\,\text{K}^{-9})$, $n = 8.2$ для образца 2. Очень необычной для РЗ ионов является слабая температурная зависимость величины T_1. Обычно в этом температурном интервале величина T_1 для РЗ ионов изменяется на несколько порядков [20]. Короткое время T_1 иона Tm^{3+} в YSO при низких температурах связано со значительно большей эффективностью однофононного механизма спин-решеточной релаксации. Например, в выражении (3) коэффициент $1.4 \le A \le 27$ [20] для ионов Ce^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+} в YSO. Высокая эффективность однофононного механизма для иона Tm^{3+} может быть вызвана двумя причинами. Во-первых, при дебаевской функции распределении плотности фононов в твердых телах плотность фононов с энергией, значительно меньшей дебаевской, растет с ростом энергии фононов. Поэтому с увеличением рабочей частоты спектрометра вероятность прямого однофононного механизма спин-решеточной релаксации увеличивается. Во-вторых, известно, что в процессах спин-решеточной релаксации парамагнитных ионов в кристаллах значительный вклад во взаимодействие фононов с электронным спином вносит модуляция электрического поля на ионе при тепловом движении решетки. Флуктуации электрического поля через спин-орбитальное взаимодействие влияют на спиновые состояния и вызывают релаксацию. Для крамерсовых ионов матричные элементы электрического перехода между состояниями дублета равны нулю, а для некрамерсовых ионов они ненулевые [29]. Ион тулия является некрамерсовым ионом. Поэтому данный механизм спин-решеточной релаксации для иона тулия будет значительно более эффективен, чем для крамерсовых ионов. Короткое время T_1 при низких температурах является большим преимуществом иона Tm^{3+} для практической реализации квантовой памяти. Эффективность работы квантовой памяти можно охарактеризовать параметром, равным отношению времени полезной работы (время фазовой памяти) ко времени восстановления исходного состояния, когда память будет готова к записи новой информации. Считается, что для этого необходимо время порядка $(3-5)T_1$. В этом смысле эффективность работы квантовой памяти с коротким временем T_1 при прочих равных условиях будет больше, чем эффективность работы памяти с длинным временем T_1.

Выводы. Методами ЭПР-спектроскопии исследованы магнитные и релаксационные характеристики примесных ионов Tm^{3+} в двух монокристаллах Y_2SiO_5, выращенных методом Чохральского из расплава с содержанием тулия 0.01 и 0.001 ат. %. Установлено,что спектры ЭПР принадлежат двум магнитно неэквивалентным ионам тулия, замещающим иттрий в кристаллографической позиции Y2. Измерено расщепление в кристаллическом поле между основным и первым возбужденным синглетными электронными уровнями $\Delta = 50.6$ ГГц. Установлено, что ион Tm^{3+} характеризуется одномерным магнетизмом изинговского типа с эффективным g-фактором $g_z = 14.0$ и параметром сверхтонкого взаимодействия между электронным и ядерным спинами $A_z = 4.5$ ГГц. Главные оси z магнитно неэквивалентных ионов тулия лежат в плоскости (bD_1) и отклонены от плоскости (ac) на углы $\pm 24°$.

На частоте 94.168 ГГц импульсными методами ЭПР в диапазоне 5–15 К измерены температурные зависимости времен спин-решеточной и фазовой релаксации. Показано, что время фазовой памяти зависит от концентрации примесных ионов, а использование методов динамической развязки позволяет в несколько раз увеличить время сохранения когерентности спиновых состояний ионов тулия в исследованных образцах. Установлено, что для обоих образцов, спин-решеточная релаксация обусловлена двумя релаксационными процессами: прямым однофононным и рамановским двухфононным.Причем,эффективность однофононного процесса для иона тулия на два-три порядка превышает эффективность однофононных процессов для крамерсовых РЗ ионов с полуцелым спином.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 16-12-00041).

1. H. de Riedmatten, M. Afzelius, M. U. Staudt, C. Simon, and N. Gisin, Nature **456**, 773 (2008).

2. C. W. Thiel, T. Böttger, and R. L. Cone, J. Lumin. **131**, 353 (2011).

3. M. Bonarota, J.-L. Le Gouët, and T. Chanelière, New J. Phys. **13**, 013013 (2011).

4. C.W. Thiel1, R.M. Macfarlane, Y. Sun, T. Böttger, N. Sinclair, W. Tittel, and R.L. Cone, Laser Phys. **24**, 106002 (2014).
5. A. Louchet, Y. Le Du, F. Bretenaker, T. Chaneliere, F. Goldfarb, I. Lorgeré, J.-L. Le Gouet, O. Guillot-Noel, and Ph. Goldner, Phys. Rev. B **77**, 195110 (2008).
6. M. Afzelius, I. Usmani, A. Amari, B. Lauritzen, A. Walther, C. Simon, N. Sangouard, J. Minar, H. de Riedmatten, N. Gisin, and S. Kroll, Phys. Rev. Lett. **104**, 040503 (2010).
7. G. Heinze, C. Hubrich, and T. Halfmann, Phys. Rev. Lett. **111**, 033601 (2013)
8. M. Zhong, M.P. Hedges, R.L. Ahlefeldt, J.G. Bartholomew, S.E. Beavan, S.M. Wittig J.J. Longdell, and M.J. Sellars, Nature **517**, 177 (2015).
9. S. Probst, H. Rotzinger, A.V. Ustinov, and P.A. Bushev, Phys. Rev. B **92**, 014421 (2015).
10. C. Clausen, I. Usmani, F. Bussieres, N. Sangouard, M. Afzelius, H. de Riedmatten, and N. Gisin, Nature **469**, 208 (2011).
11. T. Chanelière, J. Ruggiero, J.-L. Le Gouët, W. Tittel, J.-H. Mun, A. Jouini, A. Yoshikawa, G. Boulon, Y. Le Du, Ph. Goldner, F. Beaudoux, J. Vincent, E. Antic-Fidancev, and O. Guillot-Noël, Phys. Rev. B **77**, 245127 (2008).
12. E. Saglamyurek, N. Sinclair, J. Jin, J.A. Slater, D. Oblak, F. Bussieres, M. George, R. Ricken, W. Sohler, and W. Tittel, Nature **469**, 512 (2011).
13. M.F. Pascual-Winter, R.-C. Tongning, T. Chaneliere, and J.-L. Le Gouet, Phys. Rev. B **86**, 184301 (2012).
14. C.W. Thiel, N. Sinclair, W. Tittel, and R.L. Cone, Phys. Rev. Lett. **113**, 160501 (2014).
15. E. Fraval, M.J. Sellars, and J.J. Longdell, Phys. Rev. Lett. **92**, 077601 (2004).
16. M. Lovric, P. Glasenapp, D. Suter, B. Tumino, A. Ferrier, P. Goldner, M. Sabooni, L. Rippe, and S. Kroll, Phys. Rev. B **84**, 104417 (2011).
17. C. Li, R. Moncorge, J.C. Souriau, C. Borel, and Ch. Wyon, J. Lumin. **62**, 157 (1994).
18. C. Li, R. Moncorge, J.C. Souriau, and Ch. Wyon, Opt. Commun. **101**, 356 (1993).
19. Б.А. Максимов, Ю.А. Харитонов, В.В. Илюхин, Н.В. Белов, ДАН **183**, 1072 (1968).
20. I.N. Kurkin and K.P. Chernov, Physica B **101**, 233 (1980).
21. V.F. Tarasov and G.S. Shakurov, Appl. Magn. Reson. **2**, 571 (1991).
22. C. Li, Ch. Wyon, and R. Moncorge, IEEE J. Quantum Electron. **28**, 1209 (1992).
23. Y. Sun, T. Böttger, C.W. Thiel, and R.L. Cone, Phys. Rev. B **77**, 085124 (2008).
24. J.S. Griffith, Phys. Rev. **132**, 316 (1963).
25. A.A. Konovalov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V.F. Tarasov, and E.V. Zharikov, Appl. Magn. Reson. **30**, 673 (2006).
26. R.W. Equall, Thesis at Montana State University (1995).
27. W.S. Mims, K. Nassau, and J.D. McGee, Phys. Rev. **6**, 2059 (1961).
28. G.A. Alvarez, A. Ajoy, X. Peng, and D. Suter, Phys. Rev. A **82**, 042306 (2010).
29. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, М. (1972), т. 1, гл. 10 [A. Abragam and B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Clarendon Press, Oxford (1970), ch. 10].