

02

Однородные и неоднородные ширины линий в оптических спектрах кристалла $Y_2SiO_5: {}^{171}Yb^{3+}$

© *Eloise Lafitte-Houssat*^{1,2}, *Alban Ferrier*^{1,3}, *Mikael Afzelius*⁴, *Perrine Berger*²,
*Loïc Morvan*², *Sacha Welinski*², *Philippe Goldner*^{1,¶}

¹ Chimie ParisTech, PSL University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005 Paris, France

² Thales Research and Technology, 1 Avenue Augustin Fresnel, 91767 Palaiseau, France

³ Faculté des Sciences et Ingénierie, Sorbonne Université, UFR 933, 75005 Paris, France

⁴ Département de Physique Appliquée, Université de Genève, CH-1211 Genève, Switzerland

¶ e-mail: philippe.goldner@chimieparistech.psl.eu

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

В окончательной редакции 28.06.2021 г.

Принята к публикации 16.08.2021 г.

Ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают большими временами оптической и спиновой когерентности, вследствие чего их активно исследуют в контексте создания оптически управляемых спиновых систем для квантовых технологий. Трехзарядный изотоп иттербия ${}^{171}Yb^{3+}$, у которого и электронный, и ядерный спины имеют значение $1/2$, в последнее время вызывает интерес из-за простой сверхтонкой структуры, которая к тому же может иметь результатом длительное время когерентности в отсутствие магнитного поля, что является необычным свойством для парамагнитных ионов РЗЭ. В данной работе мы исследуем неоднородную и однородную ширины линий в оптических спектрах иона иттербия в кристалле $Y_2SiO_5: {}^{171}Yb^{3+}$ (в структурной позиции 2). В то время как неоднородная ширина линии не коррелирует с концентрацией ${}^{171}Yb^{3+}$, однородная ширина сильно уменьшается при уменьшении концентрации от 10 до 2 ppm, достигая значения 255 Hz при температуре 3 К. Это предположительно объясняется замедлением процесса флип-флоп переворотов спинов в основном состоянии ионов ${}^{171}Yb^{3+}$.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, квантовые технологии, кристаллы, спектроскопия высокого разрешения.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51885.29-21

Введение

Ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве примесных центров в кристаллах являются перспективными объектами для применений в оптических квантовых технологиях. По сравнению с другими твердотельными системами они выделяются из-за большого времени когерентности (T_2) как для оптических, так и для спиновых переходов при низких температурах. Это открывает путь к реализации когерентных интерфейсов свет-атом-спин, которые могут быть использованы для создания квантовой памяти, процессоров и преобразователей оптического излучения в микроволновое [1,2]. К тому же кристаллы, легированные РЗЭ, являются удобным материалом, поскольку они могут быть получены в виде как объемных монокристаллов, так и наночастиц или тонких пленок, что позволяет использовать их в различных устройствах, например, для усиления взаимодействия света с веществом [3].

Трехзарядный ион одного из изотопов иттербия, ${}^{171}Yb^{3+}$, с недавнего времени вызывает особенный интерес, поскольку он является единственным пара-

магнитным ионом РЗЭ с ядерным спином $1/2$ [4–8]. В результате сверхтонкая структура простая, что создает возможность как формирования спектра путем перераспределения населенностей сверхтонких подуровней основного состояния, так и использования когерентности основного состояния. Это особенно важно, например, для создания квантовой памяти с длительным временем хранения. Кроме этого, ион ${}^{171}Yb^{3+}$ как примесный центр в матрице Y_2SiO_5 (YSO) обладает исключительно большими временами как оптической, так и спиновой когерентности, достигающими нескольких сотен микросекунд и нескольких миллисекунд соответственно в отсутствие магнитного поля [4]. Это очень необычное наблюдение объясняется исчезающе малой чувствительностью к флуктуациям магнитного поля (нулевой эффект Зеемана в первом порядке или ZEFOZ-эффект), что, в свою очередь, связано с симметричным перемешиванием электронных и ядерных волновых функций. В результате времена T_2 в кристалле $Y_2SiO_5: {}^{171}Yb^{3+}$ сравнимы с временами в кристаллах, легированных непарамагнитными ионами РЗЭ, такими как Eu^{3+} или Pr^{3+} . При этом как электронные, так

и ядерные переходы между сверхтонкими уровнями являются сильными, и соответствующими состояниями можно эффективно управлять при помощи коротких микроволновых импульсов. В результате это позволило создать когерентную широкополосную оптическую память с длительным временем хранения [5]. Спиновые взаимодействия в ионе $^{171}\text{Yb}^{3+}$ также использовались, чтобы сильно поляризовать спины в основном состоянии при оптической накачке. Такой механизм, называемый усиленной диффузией спинов оптической накачкой (DEOP), позволяет увеличить время жизни оптической когерентности примерно до $800 \mu\text{s}$ [9].

В настоящей работе представлены результаты по зависимости неоднородной (Γ_{inh}) и однородной (Γ_{h}) ширины линий в оптических спектрах от концентрации [Yb] иона $^{171}\text{Yb}^{3+}$ в YSO. Показано, что в исследованном диапазоне легирования, ниже 10 ppm, концентрация иттербия слабо влияет на Γ_{inh} , которая тем не менее сильно изменяется от образца к образцу. В то же время наблюдается явное уменьшение Γ_{h} с уменьшением [Yb]. Время оптической когерентности достигает $1.25 \pm 0.08 \text{ ms}$ в отсутствие магнитного поля для [Yb] = 2 ppm, что эквивалентно эффективной однородной ширине линии $255 \pm 16 \text{ Hz}$.

Для P.G. и всех авторов большое удовольствие и честь посвятить эту статью профессору Марине Поповой по случаю ее 80-летия. Профессор М.Н. Попова является пионером в области оптической спектроскопии высокого разрешения ионов РЗЭ и, в частности, в ее работах было показано, что сверхтонкую структуру можно разрешить в спектрах поглощения высококачественных кристаллов фторидов и объяснить в рамках теории кристаллического поля и теории магнитных взаимодействий [10–13]. Эти результаты стали отправной точкой для многих последующих исследований, и, в частности, исследования, представленные в данной работе, также являются частью этой длинной череды открытий и достижений. Помимо очень высокого уровня научных исследований профессора Поповой, должно упомянуть и ее человеческие и лидерские качества, признанные не только членами ее команды и коллегами из Института спектроскопии Российской академии наук в Троицке, но и широким научным сообществом.

Эксперимент

Y_2SiO_5 — это кристалл с моноклинной структурой, в котором ионы Y^{3+} занимают две кристаллографические позиции, обе — с точечной группой симметрии C_1 . Главные диэлектрические оси кристалла ориентированы вдоль кристаллографической оси b и двух перпендикулярных направлений, обозначаемых D1 и D2. Образцы были выращены методом Чохральского с использованием оксидных материалов высокой чистоты (4N). Легирование иттербием проводили с использованием поликристаллического оксида иттербия Yb_2O_3 , обога-

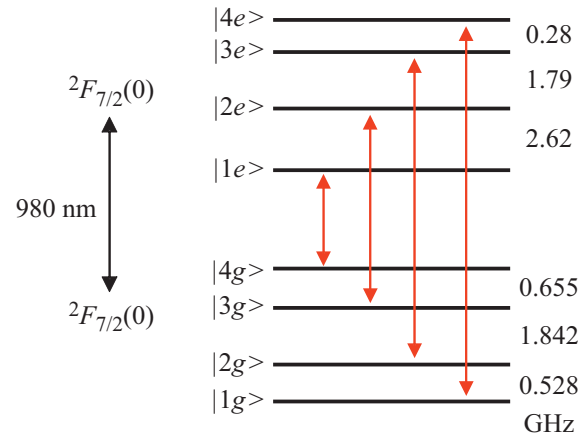


Рис. 1. Сверхтонкая структура основного и возбужденного состояний иона $^{171}\text{Yb}^{3+}$ в структурной позиции 2 кристалла Y_2SiO_5 .

щенного изотопом ^{171}Yb (95%, Isoflex, USA). Концентрации, приведенные в работе, являются номинальными. Образцы были вырезаны по главным диэлектрическим осям (b , D1 и D2). Типичный размер образца составлял $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}$. Образцы охлаждали в криостатах замкнутого цикла (Bluefors SD и СТИ model 22).

Оптические спектры поглощения измеряли при помощи перестраиваемого диодного лазера с узкой линией (Toptica DL Pro) и фотодиодов в качестве детекторов. Для экспериментов по фотонному эху лазерное излучение мощностью около 1 mW фокусировалось линзой $f = 300 \text{ mm}$ на образец. Импульсы возбуждения и рефазировки создавались с помощью акустооптического модулятора и имели длительность около 1 μs .

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана сверхтонкая структура нижайших штарковских уровней основного, $^2F_{7/2}$, и возбужденного, $^2F_{5/2}$, мультиплетов [14] для иона $^{171}\text{Yb}^{3+}$ в кристалле Y_2SiO_5 в структурной позиции 2. Даже в отсутствие магнитного поля все сверхтонкие уровни не вырождены, что является следствием анизотропии тензора сверхтонкого взаимодействия. Энергетический зазор между уровнями составляет от 0.5 до нескольких GHz, что заметно отличается от сверхтонких расщеплений в нулевом поле, обнаруженных для парамагнитных ионов, таких как Eu^{3+} и Pr^{3+} в YSO, и принимающих значения в диапазоне от десятков до сотен MHz [1].

Спектры поглощения иона $^{171}\text{Yb}^{3+}$ в YSO (позиция 2) приведены на рис. 2 для света, поляризованного вдоль оси D2 и распространяющегося вдоль оси b . Для образца с концентрацией иттербия 10 ppm четко наблюдается ряд пиков. Пики соответствуют частично разрешенным переходам между сверхтонкими уровнями основного и возбужденного состояний. Действительно, ширина линии, определенная после процедуры разделения на кон-

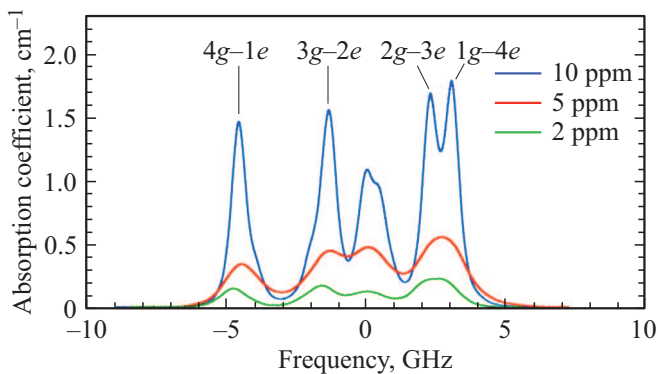


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов $^{171}Yb^{3+}:Y_2SiO_5$ (иттербий в позиции 2) для света, поляризованного вдоль оси D2, для различных концентраций [Yb]. $T = 10$ К. Центральная частота 306269 THz (978.854 nm в вакууме). Символами вверху обозначены переходы, дающие наибольший вклад в пики поглощения, порядок следования сверхтонких уровней указан на рис. 1.

туры, составляет 540 MHz, и это существенно меньше самых больших сверхтонких расщеплений. Четыре наиболее интенсивных пика отнесены к переходам, дающим основной вклад в соответствующую линию поглощения и берущим начало с каждого из четырех сверхтонких уровней основного состояния. Малая ширина линии приводит к относительно высокому пиковому коэффициенту поглощения (несмотря на низкий уровень легирования), который является важным параметром эффективной работы квантовой памяти. Его можно еще увеличить до 4 раз за счет поляризации спинов на одном из четырех сверхтонких уровней основного состояния при помощи техники DEOP [9].

Спектры поглощения кристаллов, легированных более низкими концентрациями Yb, также показаны на рис. 2. Некоторые пики не разделяются вследствие большего неоднородного уширения линий, которое составляет 1.3 и 0.93 GHz для образцов с 5 и 2 ppm Yb соответственно. Уширение линий для более низких концентраций объясняет большую разницу между пиковыми коэффициентами поглощения образцов 2 и 5 ppm по сравнению с образцами 10 ppm. При этом интегральное поглощение линий находится в разумном согласии с относительным номинальным легированием. Отсутствие корреляции между шириной линии и уровнем легирования предполагает, что деформация, вызванная замещением иона Y^{3+} на ион Yb^{3+} , не является доминирующим механизмом уширения. К тому же отметим, что близость ионных радиусов для ионов Yb^{3+} и Y^{3+} (85.8 и 89.2 pm [15] соответственно) и общий уровень примеси в образцах порядка нескольких десятков ppm также подтверждают данное предположение. Мы связываем дополнительное уширение в образцах 2 и 5 ppm с изменениями условий роста, которые в большей степени влияют на наличие дефектов и, следовательно, на деформации, неоднород-

но уширяющие спектральные линии, соответствующие переходам в $^{171}Yb^{3+}$.

Были исследованы зависимости ширин линий от температуры (рис. 3). Ниже температуры 25 К ширина линии практически не меняется, но при более высоких температурах она быстро растет, достигая 2.5 GHz при температуре 50 К. Измеренные зависимости можно хорошо описать с помощью выражения, включающего неоднородное уширение, не зависящее от температуры, и однородное уширение, являющееся результатом двухфононного рамановского процесса [16]:

$$\Gamma = \Gamma_{inh} + \bar{\alpha} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^7 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1)$$

где T — температура, $\bar{\alpha}$ — коэффициент связи и θ_D — температура Дебая для YSO. Наилучшие аппроксимации дают значения $\bar{\alpha} = (9.3 \pm 0.8) \cdot 10^3$ и $(10.3 \pm 1.4) \cdot 10^3$ GHz для образцов с концентрациями 2 и 10 ppm соответственно, если взять $\theta_D = 420$ К [17]. При низких температурах, когда рамановское уширение пропорционально T^7 , это будет соответствовать среднему коэффициенту связи $3 \cdot 10^{-3}$ Hz/K⁷, аналогичному значениям, найденным для $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$ [17], но больше, чем полученное для $Yb^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ [8]. Как и в этой последней работе, мы обнаружили, что экспериментальные данные можно объяснить, учитывая резонансный фононный процесс, т.е. поглощение фононов между двумя нижними штарковскими уровнями основного или возбужденного состояний. Однако в отличие от рамановского процесса коэффициенты связи в этом случае были в очень плохом согласии с полученными в работе [8]. Необходимы дальнейшие исследования в более широком диапазоне температур, чтобы прояснить вклад этих двух процессов. Отметим также, что температурные зависимости подтверждают, что наблюдаемое различие в значениях неоднородного уширения между образцами не является следствием возможного различия в температуре образцов, обусловленного плохим тепловым контактом с холодным пальцем криостата.

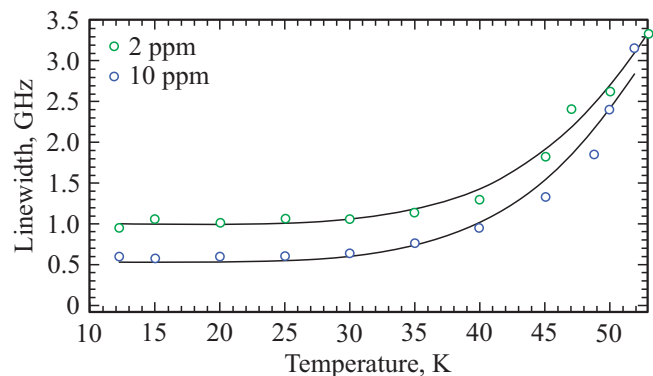


Рис. 3. Ширина спектральной линии поглощения иона $^{171}Yb^{3+}$ в YSO (позиция 2) в зависимости от температуры. Сплошные линии — аппроксимация с использованием формулы (1).

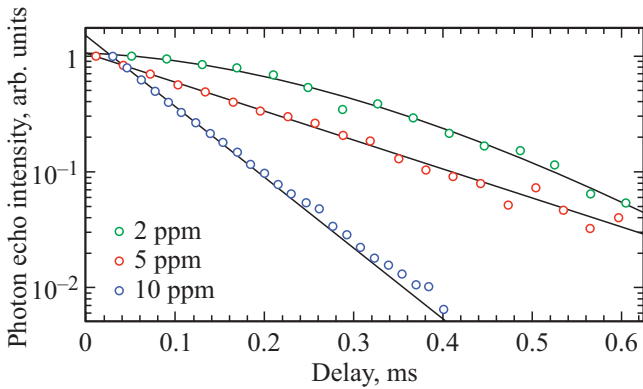


Рис. 4. Затухание амплитуды сигнала фотонного эха в зависимости от задержки между импульсами возбуждения и рефазировки для различных концентраций $^{171}\text{Yb}^{3+}$ в YSO (позиция 2). Кружки соответствуют экспериментальным данным, сплошные черные линии — результат аппроксимации, см. текст. $T = 3\text{ K}$.

Были также измерены времена когерентности методом фотонного эха при температуре 3 K при помощи лазера, настроенного на частоту перехода $3g-2e$ (рис. 2). Интенсивность сигнала фотонного эха уменьшается в зависимости от задержки τ между импульсами возбуждения и рефазировки, как показано на рис. 4. Энергия импульсов оптической накачки была достаточно низкой, так что механизм DEOP, способный уменьшить значения T_2 , не работал. Как видно из величины времени на оси абсцисс (рис. 4), все образцы обладают очень большими временами когерентности из-за эффекта ZEFOZ. В образце с концентрацией Yb 10 ppm затухание амплитуды эха хорошо аппроксимируется простой экспонентой, при этом получаем $T_2 = 285 \pm 6\ \mu\text{s}$ ($\Gamma_h = 1.12 \pm 0.02\ \text{kHz}$), что согласуется со значениями, измеренными на переходе $4g-1e$ при 2 K [9]. Образец с концентрацией 5 ppm обладает гораздо более длительным затуханием, которое также хорошо описывается простой экспонентой при значении $T_2 = 685 \pm 20\ \mu\text{s}$ ($\Gamma_h = 465 \pm 13\ \text{Hz}$), что близко к значению, приведенному в [5]. Наконец, образец с концентрацией 2 ppm демонстрирует еще более длительное затухание с неэкспоненциальной формой, особенно заметной при коротких задержках. Для описания зависимости затухания от времени в данном случае была использована сложная экспонента вида

$$I = I_0 \exp\left[-2\left(\frac{2\tau}{T_M}\right)^x\right], \quad (2)$$

где T_M — время фазовой памяти. Наилучшая аппроксимация получена при значениях $T_M = 1.25 \pm 0.08\ \text{ms}$ и $x = 1.68$. Время фазовой памяти соответствует уменьшению амплитуды сигнала эха в e^2 раз и эквивалентно T_2 , когда $x = 1$. Растянутая экспоненциальная форма характерна для спектральной диффузии, т.е. частотных сдвигов оптических переходов в масштабе

времени, сравнимом с распадом эха [18]. Соответствующую однородную ширину линии можно оценить как $\Gamma_h = 1/\pi T_M = 255 \pm 16\ \text{Hz}$. Учитывая, что вклад времени жизни возбужденного состояния составляет $1/2\pi T_1 = 122\ \text{Hz}$, приходим к заключению, что другие процессы дефазировки уширяют линию на 133 Hz. Вероятно, они связаны с магнитным шумом, возникающим из-за флуктуаций спинов. Этот магнитный шум взаимодействует с иттербием через процессы второго порядка. Перевероты спинов происходят как в ионах $^{171}\text{Yb}^{3+}$ (структурные позиции 1 и 2), так и в ионах $^{89}\text{Y}^{3+}$ (в этом случае это ядерные спины моноизотопного иттрия, $I = 1/2$).

Резкое уменьшение времени когерентности в более сильно легированных образцах объясняется увеличением частоты взаимных флип-флоп переверотов спинов основного состояния между ионами $^{171}\text{Yb}^{3+}$, при этом можно считать, что время когерентности пропорционально квадрату концентрации спинов. Флип-флоп перевероты спинов вызывают сбой фазы из-за магнитного шума, как сказано выше, но также могут, особенно в образце с концентрацией 10 ppm, напрямую влиять на оптическую когерентность, сокращая время жизни в основном спиновом состоянии [9].

Заключение

Определены значения ширин, обусловленных неоднородным и однородным уширением, для линий в оптических спектрах поглощения кристаллов $\text{Y}_2\text{SiO}_5:^{171}\text{Yb}^{3+}$ с различной концентрацией примесных ионов иттербия. Не удалось обнаружить корреляций между неоднородной шириной линии Γ_{inh} и концентрацией примесного иттербия в исследованном диапазоне концентраций 2–10 ppm. Это говорит о том, что неоднородная ширина Γ_{inh} , которая принимала значения в диапазоне 0.54–1.3 GHz, связана с наличием структурных дефектов, возникающих во время роста. Измерения пропускания в зависимости от температуры показали, что вклад однородного уширения в ширины линий превышает вклад неоднородного для температур выше 35 K и обусловлен двухфононным рамановским процессом. При температуре 3 K однородная ширина линии была определена по затуханию фотонного эха. Для однородной ширины наблюдалась сильная зависимость от концентрации Yb, время T_2 увеличивалось с 0.285 до 1.25 ms при уменьшении концентрации иттербия с 10 до 2 ppm. Для наименьшей из исследованных концентраций (2 ppm) спад интенсивности эха имел неэкспоненциальную форму, что может быть связано с медленной спектральной диффузией, вызванной взаимными флип-флоп переверотами электронных спинов основного состояния между ионами $^{171}\text{Yb}^{3+}$ в двух структурных позициях кристалла Y_2SiO_5 и ядерных спинов между ионами $^{89}\text{Y}^{3+}$. Дальнейшее уменьшение магнитного шума может быть достигнуто либо при более низких концентрациях

итербия, либо за счет поляризации спинов основного состояния с помощью оптической накачки. Единственным источником дефазировки останутся процессы переворота ядерных спинов $^{89}Y^{3+}$, что может позволить уменьшить время T_2 вплоть до радиационного предела, равного 2.6 ms ($\Gamma_h = 122$ Hz), поскольку магнитный момент ^{89}Y мал и будет связан с $^{171}Yb^{3+}$ только во втором порядке [18].

Финансирование работы

Эта работа была поддержана проектом ANR MIRESPIN, грант ANR-19-CE47-0011, Французского национального агентства исследований. Этот проект также получил финансирование от Программы исследований и инноваций Европейского Союза Horizon 2020 в рамках Соглашения о гранте № 820391 (Square). ELH выражает признательность за поддержку со стороны DGA.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Goldner, A. Ferrier, and O. Guillot-Noël. *Handbook Phys. Chem. Rare Earths*, ed. by J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky (Elsevier, Amsterdam, 2015), V. 46, p. 1–78.
- [2] D.D. Awschalom, R. Hanson, J. Wrachtrup, and B.B. Zhou. *Nat. Photonics.*, **12**, 516 (2018). DOI: 10.1038/s41566-018-0232-2
- [3] T. Zhong and P. Goldner. *Nanophotonics*, **8**, 2003 (2019). DOI: 10.1515/nanoph-2019-0185
- [4] A. Ortu, A. Tiranov, S. Welinski, F. Fröwis, N. Gisin, A. Ferrier, P. Goldner, and M. Afzelius. *Nat. Mater.*, **17**, 671 (2018). DOI: 10.1038/s41563-018-0138-x
- [5] M. Businger, A. Tiranov, K.T. Kaczmarek, S. Welinski, Z. Zhang, A. Ferrier, P. Goldner, and M. Afzelius. *Phys. Rev. Lett.*, **124**, 053606 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevLett.124.053606
- [6] J.M. Kindem, A. Ruskuc, J.G. Bartholomew, J. Rochman, Y.Q. Huan, and A. Faraon. *Nature*, **580**, 201 (2020). DOI: 10.1038/s41586-020-2160-9
- [7] J.G. Bartholomew, J. Rochman, T. Xie, J.M. Kindem, A. Ruskuc, I. Craiciu, M. Lei, and A. Faraon. *Nat. Commun.*, **11**, 3266 (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-16996-x
- [8] T. Böttger, C.W. Thiel, R.L. Cone, Y. Sun, and A. Faraon. *Phys. Rev. B*, **4**, 045134 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.045134
- [9] S. Welinski, A. Tiranov, M. Businger, A. Ferrier, M. Afzelius, and P. Goldner. *Phys. Rev. X*, **10**, 031060 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevX.10.031060
- [10] N. Agladze, M.N. Popova, G. Zhizhin, V. Egorov, and M. Petrova. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 477 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.477
- [11] E.P. Chukalina and M.N. Popova. *Phys. Lett. A*, **262**, 191 (1999). DOI: 10.1016/S0375-9601(99)00687-8
- [12] M.N. Popova, E.P. Chukalina, B. Malkin, and S.K. Saikin. *Phys. Rev. B*, **61**, 7421 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.7421
- [13] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, B. Malkin, and N.M. Abishev. *Phys. Rev. B*, **99**, 041105 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.99.041105
- [14] A. Tiranov, A. Ortu, S. Welinski, A. Ferrier, P. Goldner, N. Gisin, and M. Afzelius. *Phys. Rev. B*, **98**, 195110 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.195110
- [15] R.D. Shannon and C.T. Prewitt. *Acta Crystallogr. B*, **25**, 925 (1969). DOI: 10.1107/S0567740869003220
- [16] D.E. McCumber and M.D. Sturge. *J. Appl. Phys.* **34**, 1682 (1963). DOI: 10.1063/1.1702657
- [17] F. Könz, Y. Sun, C.W. Thiel, R.L. Cone, R. Equall, R. Hutcherson, and R.M. Macfarlane. *Phys. Rev. B*, **68**, 085109 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.68.085109
- [18] T. Böttger, C.W. Thiel, Y. Sun, and R.L. Cone. *Phys. Rev. B*, **73**, 075101 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.075101