

02

Измерения зеемановско-сверхтонкого псевдовыврожденного квадруплета в $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$

© Kieran M. Smith^{1,2,3}, Michael F. Reid^{1,2}✉, Jon-Paul R. Wells^{1,2}✉✉¹ School of Physical and Chemical Sciences, University of Canterbury, PB 4800, 8140 Christchurch, New Zealand² The Dodd-Walls Centre for Photonic and Quantum Technologies, New Zealand³ Research School of Physics and Engineering, The Australian National University, 0200 Canberra, Australia

e-mail: ✉ mike.reid@canterbury.ac.nz, ✉✉ jon-paul.wells@canterbury.ac.nz

Поступила в редакцию 23.07.2021 г.

В окончательной редакции 28.08.2021 г.

Принята к публикации 30.08.2021 г.

Сообщается о зеемановской инфракрасной спектроскопии электронно-ядерных уровней в переходах $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ в ионе Ho^{3+} , находящемся в центре $C_{4v}(\text{F}^-)$ кристалла CaF_2 , помещенного в магнитное поле, направленное вдоль оси $\langle 111 \rangle$ кристалла. Переходы в нижайшее состояние в штарковском мультиплете 5I_7 , в изолированный электронный дублет и следующую группу состояний, а именно, псевдоквадруплет, состоящий из дублета и двух соседних синглетов, демонстрируют сильно нелинейные зеемановские расщепления и вариации интенсивности. Смоделированные спектры, основанные на анализе по теории кристаллического поля, дают отличное приближение к экспериментальным данным, демонстрируя сильную предсказательную способность метода параметризованного кристаллического поля. Также предсказаны антипересечения сверхтонких подуровней, которые являются основой для хранения квантовой информации в диэлектриках, легированных редкоземельными элементами.

Ключевые слова: гольмий, редкая земля, Зееман, спектроскопия, кристаллическое поле.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51887.40-21

Введение

Приятно отметить 80-летие профессора Марины Поповой, представив исследование сильно нелинейных зеемановских взаимодействий в сложной структуре электронно-ядерных подуровней иона Ho^{3+} в кристалле CaF_2 . Мы считаем, что эта работа уместна, потому что исследовательская группа профессора М. Поповой входит в число мировых лидеров в области спектроскопии сверхтонкой структуры уровней редкоземельных ионов, а также потому что она основана на в высшей степени плодотворном сотрудничестве в прошлом [1].

Кристаллы, легированные ионами редкоземельных элементов, являются многообещающими кандидатами для применения в устройствах квантовой информатики. Так, с использованием магнитной сверхтонкой структуры ионов Eu^{3+} в кристалле Y_2SiO_5 было продемонстрировано когерентное хранение в течение нескольких часов [2,3]. Время когерентности более одной секунды наблюдалось в кристалле $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, помещенном в магнитное поле 7 Т [4]. Большое время когерентности, зарегистрированное в работе [2], было получено с использованием перехода на уровень с нулевым в первом порядке эффектом Зеемана (переход ZEF0Z или „часовой“), который нечувствителен к небольшим магнитным флуктуациям. Такие переходы обычно связаны с антипересечениями (несостоявшимися пересечениями) сверхтонких подуровней. Отметим, недавно мы

продемонстрировали, что можно выполнить расчеты по теории кристаллического поля для позиций с точечной группой симметрии C_1 в Y_2SiO_5 [5] и использовать их предсказательную способность для интерпретации спектров со сверхтонкой структурой [6].

Исследование магнитной сверхтонкой структуры в кристаллах, легированных ионами Eu^{3+} и Er^{3+} , требует применения лазерной спектроскопии высокого разрешения [7]. С другой стороны, ион Ho^{3+} имеет большой ядерный магнитный момент, и сверхтонкие расщепления могут быть исследованы с использованием обычных методов. Самые ранние оптические исследования сверхтонкой структуры Ho^{3+} относятся к пионерским работам Герхарда Дике в Университете Джона Хопкинса в середине 1960-х годов. Это исследование с использованием пятиметрового вакуумного спектрометра, изготовленного по заказу фирмой Jarrell-Ash, показало полностью разрешенную сверхтонкую структуру и зеемановские расщепления для перехода $Z_1 \rightarrow J_1$ на длине волны 23918 cm^{-1} в кристалле LaCl_3 [8,9]. В данной работе мы представляем зеемановскую спектроскопию ионов Ho^{3+} в центре $C_{4v}(\text{F}^-)$ в кристалле CaF_2 , также используя обычную спектроскопию поглощения. Ранее мы сообщали о наблюдении чрезвычайно сложной сверхтонкой структуры, возникающей в результате магнитного взаимодействия двух синглетов в непосредственной близости от орбитального дублета в возбужденном состоянии, сопряженной

со сверхтонкой структурой основного состояния, обусловленной двумя близко расположенными синглетами, связанными псевдодипольным взаимодействием [1]. В той работе мы получили отличное согласие между теорией и экспериментальными данными как для уровней энергии, так и для интенсивностей переходов, измеренных без приложения магнитного поля. Здесь мы демонстрируем способность моделирования на основе теории кристаллического поля предсказывать зеемановские расщепления сверхтонких состояний и интенсивности переходов, включая наличие антипересечений — эффекта, на котором основана технология ZEFOZ, применяемая в устройствах квантовой информатики.

Эксперимент

Кристаллы фторида кальция, содержащие 0.01 молярных процента HoF_3 , были выращены в вакууме по методу Бриджмена-Стокбаргера в высокочастотной печи мощностью 38 kW. Кристаллическую заправку помещали в графитовый тигель (вместе с небольшим количеством PbF_2 , который действует как абсорбент кислорода) и в течение пяти дней пропускали через температурный градиент, создаваемый рабочей катушкой печи. Кристалл был расколот по плоскости $\langle 111 \rangle$, чтобы обеспечить желаемую ориентацию в магнитном поле. Толщина образца для измерения спектра поглощения составляла примерно 5 mm.

Инфракрасные спектры регистрировали с использованием фурье-спектрометра Bruker Vertex 80 (разрешение 0.075 cm^{-1}) с оптическим путем, продуваемым газом N_2 . Зеемановская спектроскопия проводилась с использованием простого соленоида с индукцией магнитного поля 4 Т. Сверхпроводящий магнит с образцом, установленным в медный кристаллодержатель, проходящий через центр соленоида, помещался в ванну с жидким гелием. Измерения проводились при температуре 4.2 К, поскольку медный держатель для образцов находился в прямом тепловом контакте с жидким гелием.

Теоретические основы

Гамильтониан для моделирования электронной конфигурации $4f^N$, имеет вид [10–13]

$$H = H_{\text{FI}} + H_{\text{CF}} + H_{\text{HF}} + H_Z. \quad (1)$$

Члены этого уравнения представляют собой гамильтониан свободного иона, взаимодействие с кристаллическим полем, электронно-ядерное сверхтонкое взаимодействие и зеемановское взаимодействие.

Гамильтониан свободного иона подробно обсуждался в упомянутых выше источниках. Гамильтониан кристал-

лического поля имеет вид

$$H_{\text{CF}} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^{(k)}, \quad (2)$$

где $k = 2, 4, 6$, $q = -k, \dots, k$, B_q^k — параметры кристаллического поля, $C_q^{(k)}$ — сферические тензорные операторы. В симметрии C_{4v} мы можем выбрать ось z так, что она будет осью симметрии четвертого порядка, поэтому только параметры с $q = 0, \pm 4$ не равны нулю. Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия H_{HF} подробно обсуждается в работе [1]. Ядро гольмия имеет спин $I = 7/2$, и электронные состояния связаны с ядерными спинами сверхтонким взаимодействием, давая 8 электронно-ядерных состояний для каждого электронного уровня. Для гольмия магнитное сверхтонкое взаимодействие намного больше, чем квадрупольное взаимодействие, но оба они учитываются в расчетах. Важно отметить, что для синглетных электронных состояний диагональные матричные элементы сверхтонких операторов равны нулю, поэтому расщепления являются результатом взаимодействия с соседними электронными состояниями.

Влияние внешнего магнитного поля дается гамильтонианом Зеемана:

$$H_Z = \mu_B \mathbf{B}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (3)$$

где \mathbf{B} — магнитная индукция.

CaF_2 — это кубический кристалл. В исследуемых нами центрах симметрии C_{4v} ион Ca^{2+} заменен на ион Ho^{3+} с ближайшим соседним межузельным ионом F^- , обеспечивающим компенсацию заряда (в литературе он обычно обозначается как центр $C_{4v}(\text{F}^-)$) [1]. Ось симметрии четвертого порядка может быть направлена вдоль любой из трех осей четвертого порядка кристалла. В данной работе мы ориентируем кристалл так, чтобы приложить магнитное поле вдоль оси $\langle 111 \rangle$. Таким образом, магнитное поле направлено вдоль пространственной диагонали кристалла и одинаково наклонено под углом $\arccos(1/\sqrt{3}) = 54.7^\circ$ к трем ориентациям центров симметрии C_{4v} . В результате каждый центр испытывает одинаковое магнитное расщепление, что значительно упрощает спектры. Магнитное поле также понижает точечную группу симметрии Ho^{3+} до C_1 .

В нашей предыдущей работе [1] мы провели детальное исследование с использованием лазерной и инфракрасной спектроскопии. Наше моделирование с использованием теории кристаллического поля дало отличное согласие с экспериментальными значениями электронных и сверхтонких энергий. Были также рассчитаны интенсивности магнитных и электрических дипольных переходов [14], снова в отличном согласии с экспериментальными данными. Здесь мы используем те же параметры кристаллического поля и интенсивностей переходов, что и в упомянутых работах [1,14]. Единственным дополнением к гамильтониану является зеемановское взаимодействие (3). Теоретические спектры генерируются с использованием лоренцевой формы линии

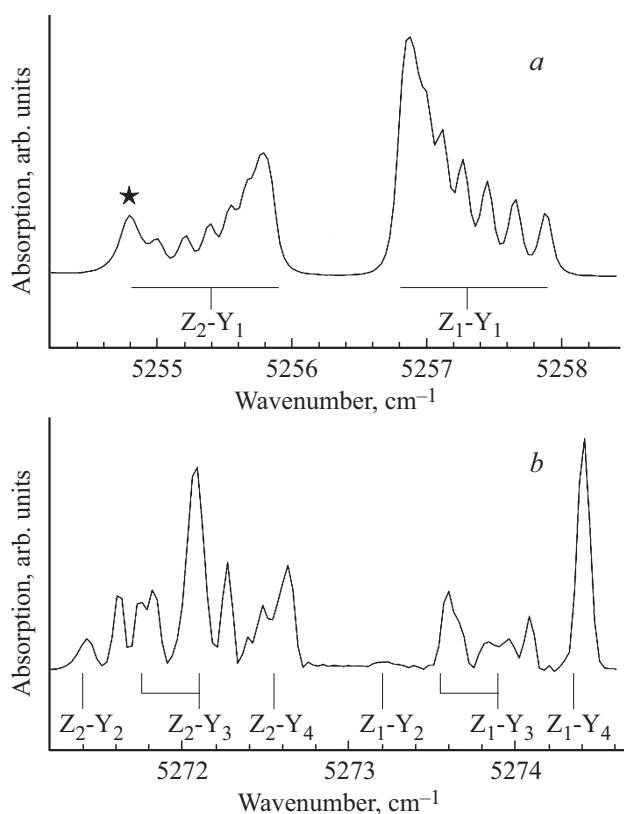


Рис. 1. Спектры при температуре 4.2 К в нулевом магнитном поле: *a* — для переходов из $Z_1\gamma_1$, $Z_2\gamma_2$ (5I_8) в $Y_1\gamma_5$ (5I_7), *b* — для переходов из $Z_1\gamma_1$, $Z_2\gamma_2$ (5I_8) в состояния $Y_2\gamma_3$, $Y_3\gamma_5$, $Y_4\gamma_2$ (5I_7). Обозначенная звездочкой линия при 5354.8 cm^{-1} представляет собой линию поглощения воды H_2O в атмосфере.

с полушириной 0.09 cm^{-1} . Относительная заселенность состояний $Z_1\gamma_1$ и $Z_2\gamma_2$ мультиплетта 5I_8 рассчитывалась в соответствии с распределением Больцмана.

Результаты и обсуждение

Уровни основного состояния центра $C_{4v}(\text{F}^-)$ в $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ состоят из двух синглетов, разделенных расстоянием 1.7 cm^{-1} [15,16]. Как синглеты (преобразующиеся по неприводимые представления γ_1 и γ_2 точечной группы симметрии C_{4v}) эти состояния не обладают магнитным моментом. Однако они могут получить его посредством псевдоквадрупольного взаимодействия (и сопутствующего смешивания $A_8 I_z J_z$) между ними. На рис. 1, *a* показан низкотемпературный (4.2 К) и без магнитного поля спектр переходов с этих уровней основного состояния на нижний уровень мультиплетта 5I_7 с энергией примерно 5257 cm^{-1} , который представляет собой орбитальный дублет ($Y_1\gamma_5$). Распределение интенсивности между уровнями определяется смешиванием волновых функций и распределением Больцмана между сверхтонкими уровнями [1]. На рис. 1, *b* показан спектр переходов при температуре 4.2 К при нулевом магнитном поле с псевдодублета основного состояния

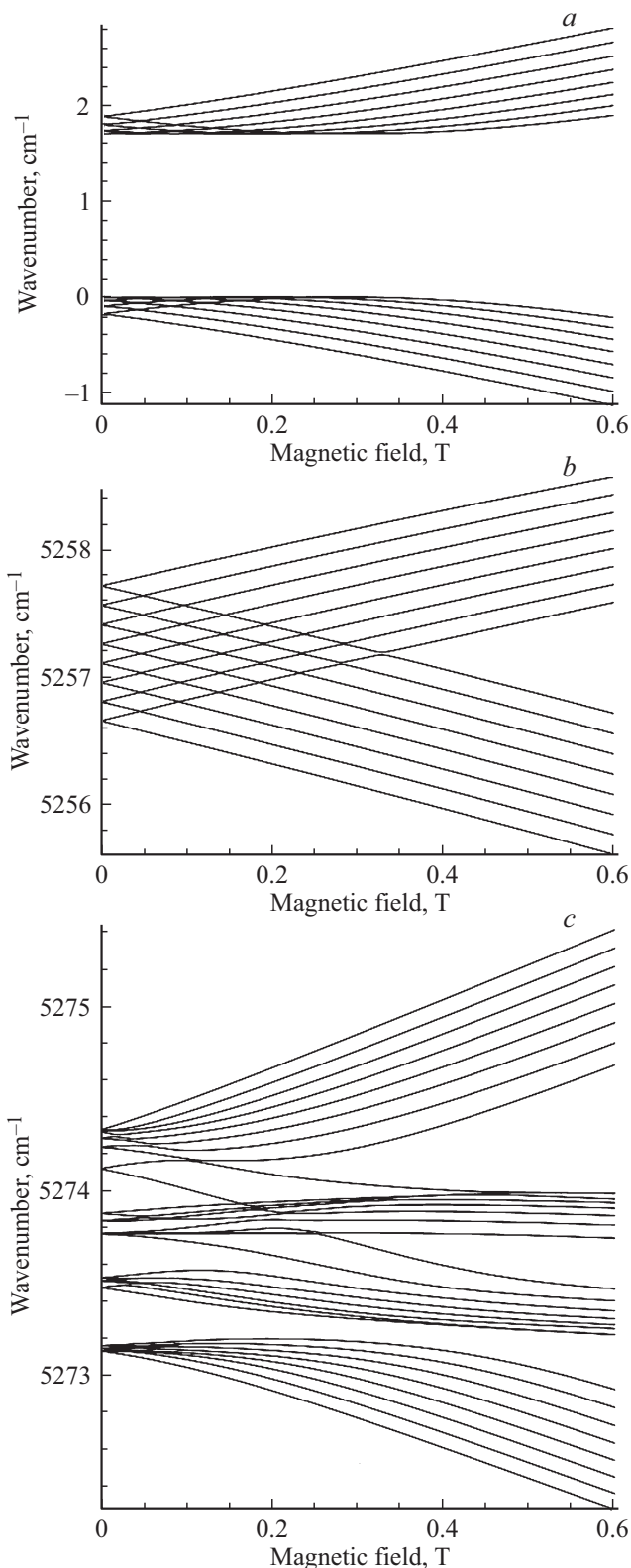


Рис. 2. Расчетные зеемановские сверхтонкие энергии для магнитного поля вдоль направления (111) : для *a* — $Z_1\gamma_1$, $Z_2\gamma_2$ из 5I_8 , *b* — $Y_1\gamma_5$ из 5I_7 , *c* — $Y_2\gamma_3$, $Y_3\gamma_5$, $Y_4\gamma_2$ из 5I_7 .

на другой дублетный уровень возбужденного состояния ($Y_3\gamma_5$) с энергией 5273.9 cm^{-1} . В этом случае спектр

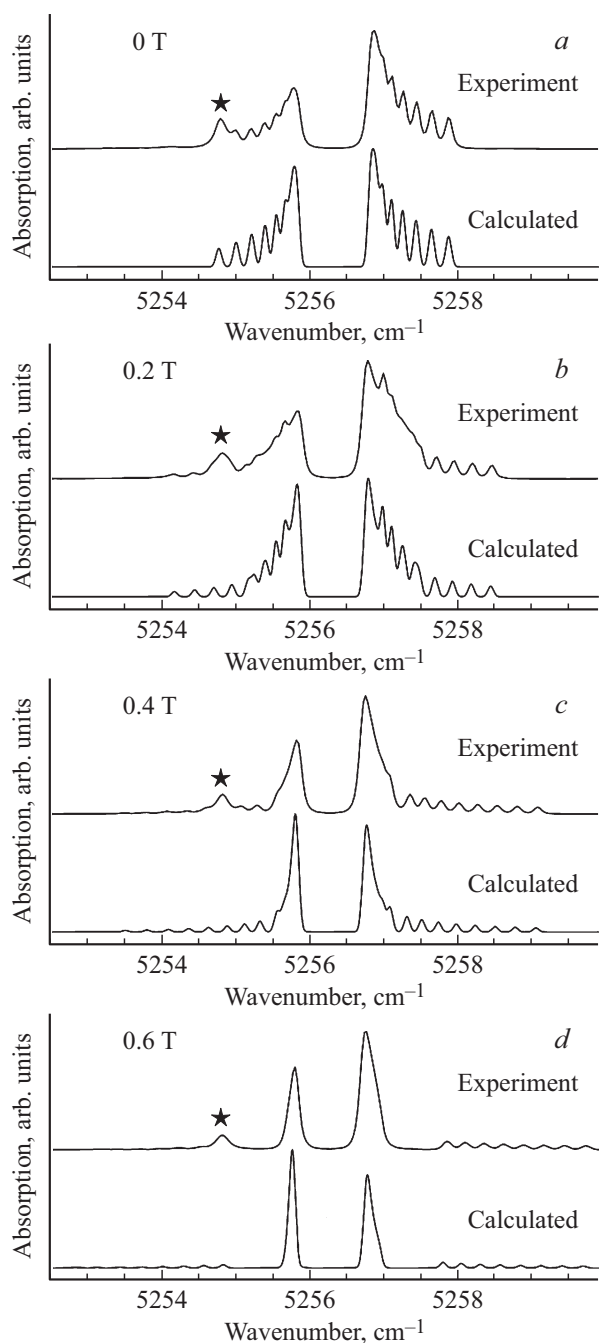


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зеемановские спектры при температуре 4.2 К для переходов $Z_{1,2}\gamma_{1,2} \rightarrow Y_1\gamma_5$ с магнитным полем, направленным вдоль $\langle 111 \rangle$: *a* — 0.0, *b* — 0.2, *c* — 0.4, *d* — 0.6 Т.

чрезвычайно сложен. Это происходит из-за непосредственной близости к конечному уровню перехода двух синглетов ($Y_2\gamma_3$ с энергией 5273.1 cm^{-1} и $Y_4\gamma_2$ с энергией 5274.4 cm^{-1}). Таким образом, наблюдаемая картина возникает из-за смешивания синглетных состояний с дублетом посредством недиагонального сверхтонкого ($A_{\perp}1/2(I_+J_- + I_-J_+)$) взаимодействия. Из-за сильного смешивания волновых функций происходит значительное перераспределение интенсивностей, и I_z перестает

быть „хорошим“ квантовым числом, правило отбора $\Delta I_z = 0$ нарушается. Электронные правила отбора также перестают работать. В частности, переходы $Z_1\gamma_1 \rightarrow Y_2\gamma_3$ становятся разрешенными за счет смешивания посредством сверхтонкого взаимодействия.

На рис. 2, *a* показаны рассчитанные зеемановские расщепления для псевдодублета основного состояния в магнитном поле вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Это расщепление определяется квадратичным эффектом Зеемана между синглетами, они отталкиваются друг от друга в приложенном поле. Наши расчеты согласуются с измерениями ЭПР, давая $g_{\parallel} = 14.8$ ($g_{\perp} = 0$) [17]. На рис. 2, *b* и *c* показаны рассчитанные зеемановские расщепления в магнитном поле вдоль $\langle 111 \rangle$ для изолированного дублета Y_1 и более сложной псевдоквадруплетной структуры, содержащей состояния $Y_{2,3,4}$. В первом случае, как и следовало ожидать, имеем линейный эффект Зеемана, тогда как во втором — сильно нелинейные расщепления. В отсутствие сверхтонкого взаимодействия два синглета не взаимодействовали бы друг с другом, и картина полностью определялась бы двумя эффектами: (i) эффектом Зеемана первого порядка в дублете и (ii) квадратичным эффектом Зеемана между дублетом и двумя синглетами. Однако недиагональное сверхтонкое взаимодействие сильно смешивает волновые функции, что изменяет характер электронных уровней, добавляя сложности расщеплениям.

В более общем смысле, именно чрезвычайная чувствительность этих эффектов делает эту систему полезной в качестве теста на предсказательную способность модели кристаллического поля.

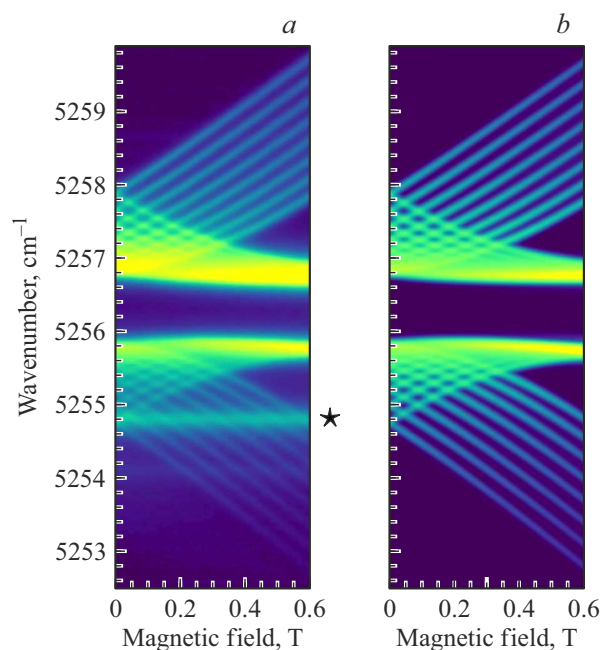


Рис. 4. Карты интенсивности экспериментальных и расчетных зеемановских спектров при температуре 4.2 К для переходов $Z_{1,2}\gamma_{1,2} \rightarrow Y_1\gamma_5$ в магнитных полях, направленных вдоль направления $\langle 111 \rangle$ до 0.6 Т.

Экспериментальные и расчетные зеемановские спектры для переходов $Z_{1,2}\gamma_{1,2} \rightarrow Y_1\gamma_5$ приведены на рис. 3 для 0.0, 0.2, 0.4 и 0.6 Т, а экспериментальные и расчетные карты интенсивности от 0.0 до 0.6 Т представлены на рис. 4. Эти переходы аналогичны переходу синглет-дублет, показанному на рис. 1 и рис. 3 работы [18]. Однако большие сверхтонкие и магнитные расщепления нашего синглетного состояния делают наши спектры более сложными.

Приложение магнитного поля вдоль направления $\langle 111 \rangle$ понижает симметрию до C_1 , и в принципе все переходы должны быть разрешены. Однако переходы, нарушающие правило отбора $\Delta I_z = 0$, не наблюдаются, и разрешенные переходы показаны в табл. 8 работы [1]. При увеличении магнитного поля электронный дублет $Y_1\gamma_5$ расщепляется. Переходы с основного уровня $Z_1\gamma_1$ на верхнюю компоненту расщепившегося дублета $Y_1\gamma_5$ растут по энергии, тогда как энергия переходов на нижнюю компоненту $Y_1\gamma_5$ почти не меняется, поскольку в этом случае начальные и конечные уровни переходов

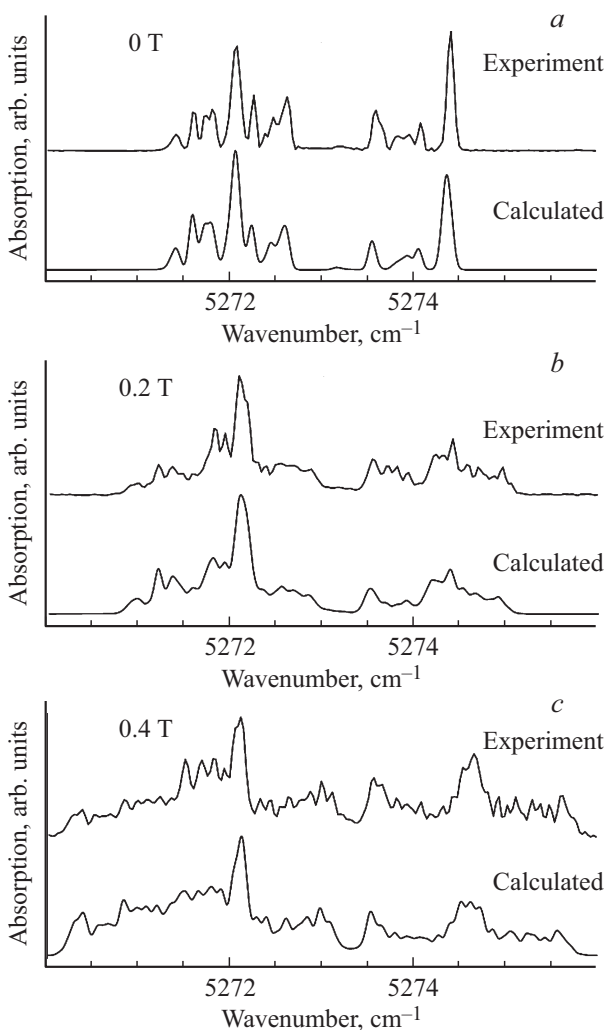


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные зеемановские спектры при температуре 4.2 К для переходов $Z_{1,2}\gamma_{1,2} \rightarrow Y_{2,3,4}\gamma_{3,5,2}$ с магнитным полем вдоль $\langle 111 \rangle$: *a* — 0.0, *b* — 0.2, *c* — 0.4 Т.

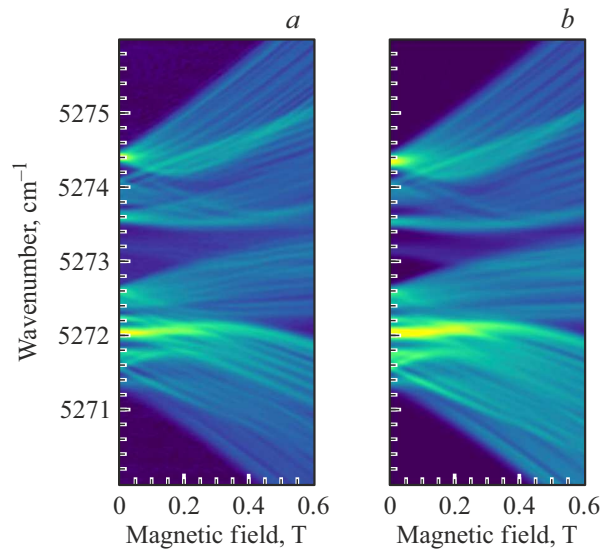


Рис. 6. Карты интенсивности экспериментальных и расчетных зеемановских спектров при температуре 4.2 К для переходов $Z_{1,2}\gamma_{1,2} \rightarrow Y_{2,3,4}\gamma_{3,5,2}$ в магнитных полях, направленных вдоль направления $\langle 111 \rangle$ до 0.6 Т.

сдвигаются почти одинаково в зависимости от магнитного поля (рис. 2, *a* и *b*). Расчеты превосходно согласуются с экспериментом не только по энергиям переходов, но и по их интенсивностям.

Экспериментальные и расчетные зеемановские спектры для переходов $Z_{1,2}\gamma_{1,2} \rightarrow Y_{2,3,4}\gamma_{3,5,2}$ приведены на рис. 5 для магнитного поля в 0.0, 0.2 и 0.4 Т, а экспериментальные и расчетные карты интенсивности от 0.0 до 0.6 Т показаны на рис. 6. Мы приводим данные для сравнительно слабого поля (измерения проводились в полях до 4 Т), чтобы проиллюстрировать эффект, поскольку при значительно более сильных полях измеренный спектр слишком широк, чтобы наблюдать детали, а интенсивность значительно снижается. Как можно увидеть на любом из рисунков, наблюдается удивительно хорошее согласие между смоделированными спектрами и экспериментальными данными как по энергиям, так и по интенсивностям переходов.

На рис. 7 показаны рассчитанные антипересечения в состояниях $Z_1\gamma_1$ и $Y_1\gamma_5$, увеличенные с рис. 2, *a* и *b*. Наибольшая щель в антипересечении для $Y_1\gamma_5$ сопоставима с таковыми на рис. 3 работы [18] (0.06 cm^{-1}). Однако большая ширина линий в CaF_2 по сравнению с LiYF_4 может затруднить разрешение антипересечений даже для кристаллов с низкой концентрацией редкоземельных ионов и при использовании более высокого спектрального разрешения, такого как в спектрах на рис. 5 в работе [1]. Антипересечения в $Z_1\gamma_5$ составляют порядка 70–150 МГц и потенциально могут быть исследованы на радиочастотах. В работе [19] для гольмия в молекулярном магнетике в экспериментах по импульсному ЭПР было продемонстрировано увеличение времени когерентности в точках антипересечений между сверхтонкими уровнями электронных состояний Z_1 и

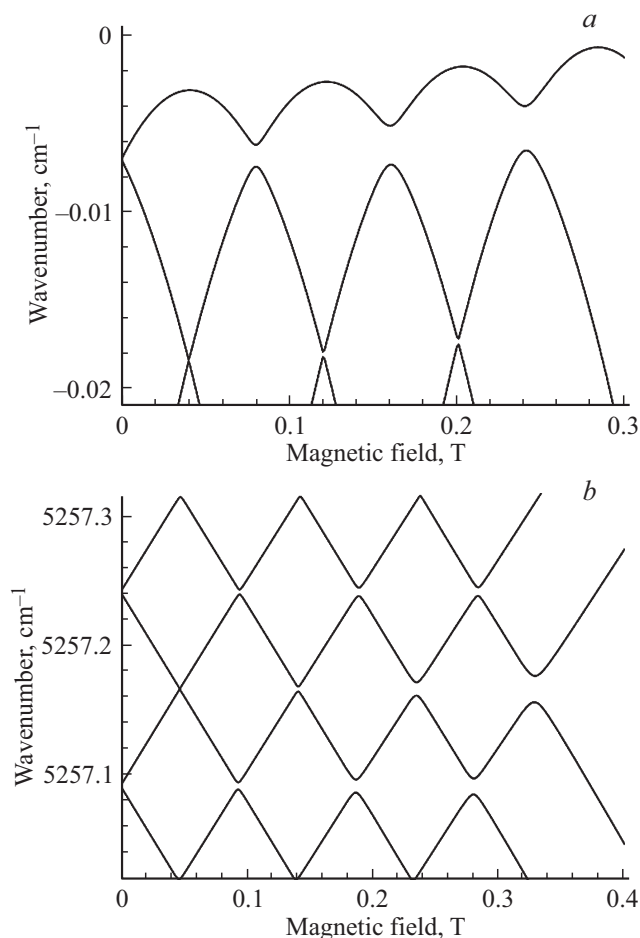


Рис. 7. Расширенные расчеты уровней энергии с магнитным полем, направленным вдоль направления $\langle 111 \rangle$ для: *a* — $Z_1\gamma_1$ из 5I_8 и *b* — $Y_1\gamma_5$ из 5I_7 .

Z_2 иона гольмия. Однако расщепление между $Z_1\gamma_1$ и $Z_2\gamma_2$ в нашем случае намного больше (50.8 GHz), чем расщепление, используемое в экспериментах ЭПР (9 GHz). В состояниях $Y_2\gamma_3$, $Y_3\gamma_5$, $Y_4\gamma_2$ явно имеются многочисленные антипересечения. Однако сложность спектров чрезвычайно затрудняет определенную идентификацию.

Заключение

Исследована сверхтонкая структура в спектре иона Ho^{3+} в центре $C_{4v}(\text{F}^-)$ в кристалле CaF_2 , находящемся в магнитном поле, приложенном вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$. В частности, представлены результаты для переходов на изолированный орбитальный дублет и псевдоквадруплетную группировку уровней, состоящую из дублета и двух близлежащих синглетов. Модель кристаллического поля, разработанная ранее в работе [1] с добавлением только зеемановского члена к гамильтониану, объясняет экспериментальные энергии и интенсивности переходов с поразительной точностью. Это сулит хороший результат для более сложной задачи

прогнозирования точек ZEFOZ (значений магнитного поля, при которых эффект Зеемана первого порядка отсутствует) в материалах с низкой симметрией, используемых для хранения квантовой информации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.-P.R. Wells, G.D. Jones, M.F. Reid, M.N. Popova, E.P. Chukalina. *Mol. Phys.*, **102**, 1367 (2004).
- [2] M. Zhong, M.P. Hedges, R.L. Ahlefeldt, J.G. Bartholomew, S.E. Beavan, S.M. Wittig, J.J. Longdell, M.J. Sellars. *Nature*, **517**, 177 (2015).
- [3] Y. Ma, Y.-Z. Ma, Z.-Q. Zhou, C.-F. Li, G.-C. Guo. *Nature Communications*, **12**, 2381 (2021).
- [4] M. Rančić, M.P. Hedges, R.L. Ahlefeldt, M.J. Sellars. *Nature Physics*, **14**, 50 (2018).
- [5] S.P. Horvath, J.V. Rakonjac, Y.-H. Chen, J.J. Longdell, P. Goldner, J.P.R. Wells, M.F. Reid. *Phys. Rev. Lett.*, **123**, 057401 (2019).
- [6] S. Mothkuri, M.F. Reid, J.-P.R. Wells, E. Lafitte-Houssat, P. Goldner, A. Ferrier. *Phys. Rev. B*, **103**, 104109 (2021).
- [7] R.M. Macfarlane, R.M. Shelby. In *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, ed. by A.A. Kaplyanskiy, R.M. Macfarlane (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1987).
- [8] G.H. Dieke, B. Pandey. *J. Chem. Phys.*, **41**, 1952 (1964).
- [9] H.M. Crosswhite, H.W. Moos. In *Optical Properties of Ions in Crystals*, ed. by H.M. Crosswhite, H.W. Moos (Interscience, New York, 1967).
- [10] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana. *J. Chem. Phys.*, **90**, 3443 (1989).
- [11] C. Görller-Walrand, K. Binnemans. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by J.K.A. Gschneidner, L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1996) v. 23, p. 121.
- [12] G. Liu. In *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, ed. by G. Liu, B. Jacquier (Springer Science & Business Media, 2006).
- [13] M.F. Reid. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by J.-C. Bünzli, V.K. Pecharsky (North Holland, Amsterdam 2016), v. 50, p. 47–64.
- [14] M.F. Reid. In *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, ed. by G. Liu, B. Jacquier (Springer Science & Business Media, 2006).
- [15] M. Mujaji, G.D. Jones, R.W.G. Syme. *Phys. Rev. B*, **46**, 14398 (1992).
- [16] J.P.D. Martin, T. Boonyarith, N.B. Manson, M. Mujaji, G.D. Jones. *J. Phys.: Cond. Matt.*, **5**, 1333 (1993).
- [17] L.S. Kornienko, A.A. Rybaltovskii. *Sov. Phys. Sol. St.*, **13**, 1785 (1972).
- [18] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, B.Z. Malkin, N.M. Abishev. *Phys. Rev. B*, **99**, 041105(R) (2019).
- [19] M. Shiddiq, D. Komijani, Y. Duan, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, S. Hill. *Nature*, **531**, 348 (2016).

Перевод с английского
А. Яблуновский