05,09

Релаксация электронных спинов азотных центров в структурных каналах кристалла берилла

© Р.Б. Зарипов [1], И.Т. Хайрутдинов [1,¶], Р.И. Машковцев [2]

[1] Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Казань Россия
[2] Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, Россия
[¶] E-mail: semak-olic@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 23 мая 2025 г.
Принята к публикации 25 мая 2025 г.

Измерены времена электронной спин-спиновой и спин-решеточной релаксации двух типов азотных центров, локализованных в структурных каналах кристалла берилла. Измерения проведены методом электронного спинового эха при различных ориентациях кристаллического образца относительно постоянного магнитного поля и в широком диапазоне температур. Показано, что время спин-спиновой релаксации обоих центров практически одинаковое и не зависит ориентации. В температурном диапазоне от 300 до 5 K оно изменяется немонотонно в пределах от 5100 до 2400 ns. Время спин-решеточной релаксации изменяется от 0.15 до 2 ms в температурном диапазоне от 300 до 5 K.

Ключевые слова: релаксация, берилл, электронное спиновое эхо, квантовая память, когерентность.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60748.65-25

1. Введение

Спин электрона является неплохим кандидатом на роль квантового бита (кубита). Одной из концепций построения квантового компьютера на электронных спинах является построение цепочек из электронных спинов, помещенных в изолирующие матрицы. Роль изолирующей матрицы состоит в том, чтобы уменьшить негативное влияние окружения на когерентность электронных состояний. Неплохим контейнером в такой ситуации является углеродный каркас фуллерена [1–4]. В качестве кубитов в этом случае рассматривались электрон-ядерные спиновые системы атомов азота и фосфора, заключенные в фуллерене [5]. Однако создание такой цепочки сопровождается большими техническими трудностями. Несколько лет назад сообщалось о том, что кристалл берилла также может быть использован в качестве матрицы для кубитов. Это связано с тем, что в нем присутствуют структурные каналы в виде цепочки из полостей размером около 5 Å, разделенных сужениями диаметром 2.8 Å [6]. В эти полости можно заключать атомы водорода, азота и серебра. Известно, что атомарный водород стабилизируется в структурных каналах берилла при комнатной температуре [7]. Атомы азота и серебра сохраняют свои парамагнитные свойства до температуры около 250 °C [8]. Структурные каналы исследуемого в работе кристалла берилла содержат атомы азота в двух магнито-неэквивалентных позициях. Это проявляется в спектрах стационарного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в виде суперпозиции триплетов изотропной сверхтонкой структуры от ядер азота ^{14}N с двумя разными постоянными тонкой структуры.

Одной из важной характеристик использования спиновой системы в качестве элементов квантовой информатики являются процессы декогеренции. Время фазовой релаксации T_f, является характерным временем, в течение которого спиновый кубит остается когерентным. Это время должно быть достаточно большим по сравнению со временем манипуляций со спинами. В настоящее время для реальных масштабируемых систем предъявляются гораздо более строгие требования: современные методы квантовой коррекции ошибок требуют порядка 10000 операций, которые должны выполняться в течение времени декогеренции [9]. Время спин-решеточной релаксации T_1 является временным интервалом, в течение которого кубит должен быть измерен в конце квантового вычисления. Время T_f можно рассматривать как характерное время для хранения квантовой информации, а время T_1 можно рассматривать как характерное время для хранения классической информации.

2. Спектр сигналов электронного спинового эха кристалла берилла

В данной работе были измерены времена релаксации на атомах азота в структурных каналах берилла с использованием спектроскопии электронного спинового эха (ЭСЭ). Берилл имеет гексагональную сингонию, пространственная группа $P6/mcc(D^2_{6h})$. Синтетические кристаллы берилла были выращены при температуре

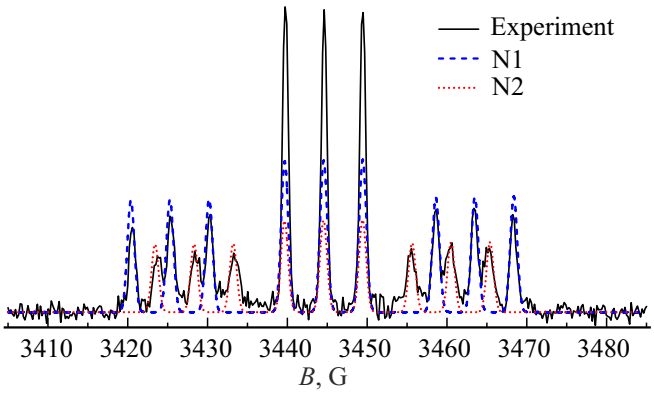

Рис. 1. Спектр сигналов ЭСЭ от азотных центров N1 и N2 при 300 K при ориентации структурной оси с берилла равной 30° относительно постоянного магнитного поля. Штриховая линия — моделирование спектра N1, точечная линия — спектра от центра N2.

600 °C и давлении 1 kbar из раствора NH_4Cl, а затем подвергнуты отжигу.

Измерения проводились на спектрометре Elexsys E580 (Bruker) в X диапазоне частот (9.8 GHz). Спектрометр оснащен коммерческим диэлектрическим резонатором ER4118MD5W1 (Bruker), помещенным в криостат CF935 (Oxford), программируемым одноосным гониометром ER218PG1 (диапазон изменения угла 0–360°, точность установки равна 0.5°) (Bruker). Измерения проводились в широком интервале температур 5–300 K. Контроль температуры осуществлялся температурным контроллером ITC503 (Oxford). Для вращения кристалла в магнитном поле использовалась доработанная штанга с возможностью вращения в двух плоскостях. Держатель кристалла представляет собой цилиндр из фторопласта, в который помещается образец. Внешний диаметр цилиндра составляет 4.4 mm, а высота — 2.8 mm. Цилиндр с образцом размещается с нижнего торца стержня и помещается внутрь диэлектрического резонатора. На противоположной стороне стержня была установлена система вращения с градуированным лимбом. Вращение от верхней части к нижней части передавалось с помощью шелковой нити. Дополнительная система вращения позволяет поворачивать этот цилиндр с образцом на 360° вокруг оси Z или Y лабораторной системы координат. Структурная ось с кристалла выводилась с использованием 2D гониометра и соответствовала 0 градусам в экспериментальных данных. Спектры сигналов ЭСЭ и время фазовой релаксации регистрировались с использованием протокола первичного эха с длительностью $\pi/2$-импульса равной 8 ns [10]. Время спин-решеточной релаксации измерялось протоколом „инверсия–восстановление“ с длительностью $\pi/2$-импульса 8 ns [10]. При построении спектра сигналов ЭСЭ и сигнала „инверсия–восстановление“ использовалась интегральная интенсивность эха. При измерении времени фазовой релаксации при каждом межимпульсном интервале τ записывались сигналы ЭСЭ. Затем эти сигналы подвергались Фурье-преобразованию. Спад амплитуды каждого пика в Фурье-спектре от времени τ моделировался экспоненциальной зависимостью.

На рис. 1 показан спектр сигналов ЭСЭ при комнатной температуре при ориентации магнитного поля 30° относительно структурной оси с кристалла. Наблюдаются линии триплетов от двух невзаимодействующих парамагнитных центров азота N1 и N2 (см. красная и синяя линии на рис. 1) с соотношением интенсивностей примерно 2 : 1. Отметим, что атомы в ловушках наблюдаются в состоянии близком к свободному атому со спином равным $S = 3/2$ [11,12].

Оба парамагнитных центра N1 и N2 имеют аксиальную относительно структурной оси симметрию и одинаковую величину сверхтонкого взаимодействия (СТВ) $A = 4.9$ G. Для каждого центра имеется три перехода тонкой структуры, соответствующих спину 3/2. Спектр ЭПР можно описать спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = g\beta B S_z + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + A S_z I_z, \qquad (1)$$

где S_z и I_z — операторы проекций на ось z спина электрона и спина ядра азота соответственно, D — постоянная тонкой структуры, A — величина СТВ электрона с ядром азота ^{14}N, g — это g-фактор, β — магнетон Бора, B — величина постоянного магнитного поля. Результаты моделирования совпадают с данными в работе [8], где были определены следующие значения параметров: $g = 2.0021$, $A = 4.9$ G, $D = 15.9$ G и 13.4 G для N1 и N2 соответственно.

Эффективно возбудить весь спектр с шириной около 50 G в эксперименте не представляется возможным, так как амплитуда СВЧ импульсов имеет величину не более 10 G. Поэтому измерения ЭСЭ проводились на отдельных областях спектра путем изменения несущей частоты СВЧ импульсов. Были получены Фурье-образы измеренных ЭСЭ от отдельных областей спектра. Эти Фурье-образы неплохо повторяют по форме области спектра, что показано на рис 2.

Амплитуда сигналов эха уменьшается с увеличением задержки между двумя микроволновыми импульсами τ — прежде всего из-за процесса спин-спиновой релаксации с характеристическим временем T_f. Как следствие, уменьшается амплитуда компонент в Фурье-образах, что дает возможность отслеживать скорость релаксации всех компонент спектра, одновременно возбуждаемых микроволновыми импульсами.

3. Времена электронной парамагнитной релаксации

Зависимости амплитуд компонент спектра от ориентации и времени задержки между микроволновыми импульсами позволили построить двумерную зависимость

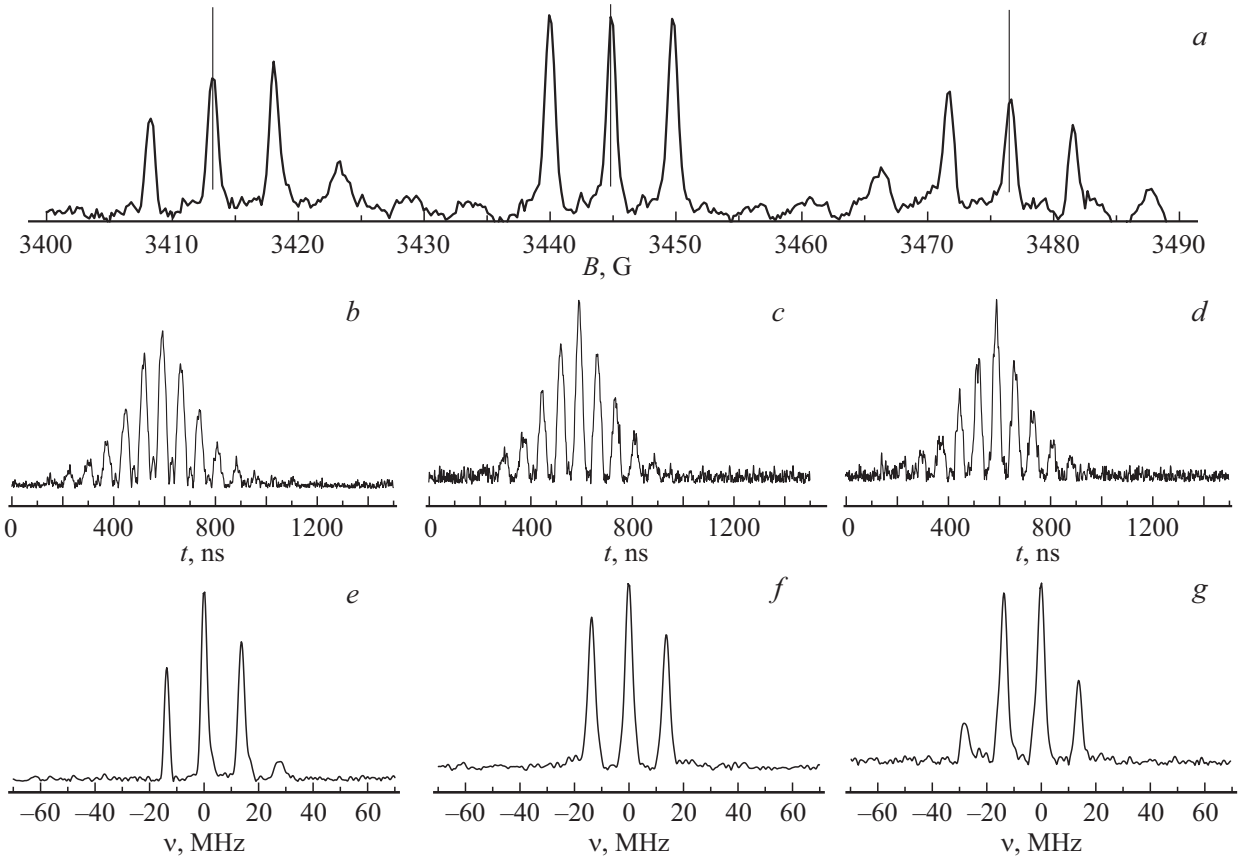

Рис. 2. *a* — Спектр сигналов ЭСЭ азотных центров N1 и N2 при 300 K при ориентации структурной оси берилла под углом 0° относительно постоянного магнитного поля; *b*–*d* — сигналы ЭСЭ при $\tau = 320$ ns от областей спектра, центры которых показаны вертикальными линиями на рис. 2, *a*: *e*–*g* — Фурье-образы сигналов ЭСЭ, показанных на рис. 2, *b*–*d*.

распределения времени спин-спиновой релаксации от угла θ для центров N1 и N2 (рис. 3).

Из анализа времен спин-спиновой релаксации T_f для всех компонент в широком диапазоне углов можно сделать вывод о сравнительно слабом разбросе их по абсолютной величине (см. рис. 3). Значения T_f преимущественно лежат в пределах 4000–5400 ns при комнатной температуре. Отметим, что для канонических ориентаций значения времен фазовой релаксации несколько больше, чем для промежуточных ориентаций.

Были также проведены аналогичным образом измерения T_f для трех центральных компонент, не зависящих от угла θ (см. параллельные линии в центре на рис. 3) в широком температурном диапазоне от 5 до 300 K. Из рис. 4, *a* видно, что полученные значения T_f в этом диапазоне находятся в пределах от 2400 до 5100 ns, причем полученная температурная зависимость не является монотонной.

Температурная зависимость времени продольной релаксации является ожидаемой — время T_1 резко возрастает при понижении температуры с $0.15\,\mu$s (при 300 K) до 2 ms (при 5 K). Температурная зависимость времени фазовой релаксации T_f выглядит более интересной. Из рис. 4 видно, что при понижении температуры от

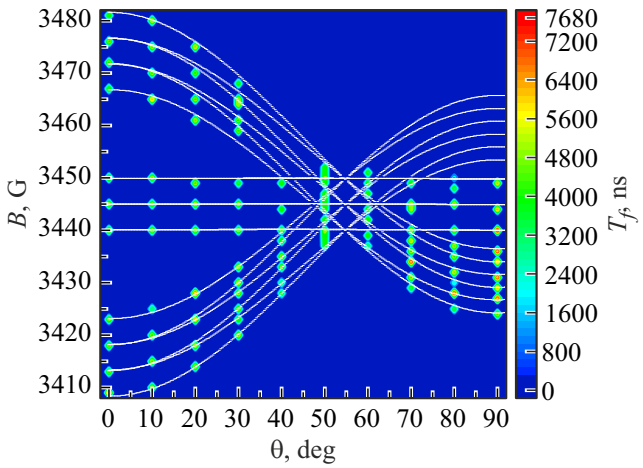

Рис. 3. Двумерная зависимость распределения времени спин-спиновой релаксации T_f от величины магнитного поля B и ориентации (θ) кристалла в магнитном поле. Значения времен T_f показаны в цвете согласно цветовой палитре справа. Белыми линиями обозначены теоретические положения резонансных переходов для центров N1 и N2. Данные показаны при комнатной температуре. По техническим причинам измерения времен релаксации в области магнитных полей 3455–3470 G и углов θ от 70 до 90° не проводились.

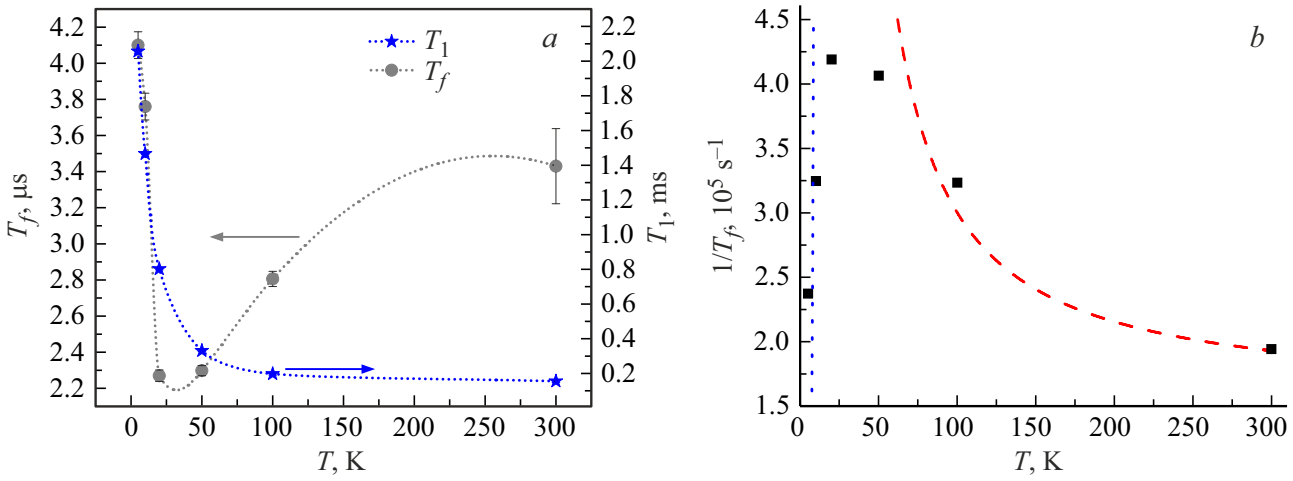

Рис. 4. *a* — Интегральная зависимость времени фазовой T_f (серые круги) и спин-решеточной T_1 (синие звезды) релаксации при возбуждении центральной ($B_0 = 3444$ G) компоненты центрального триплета в зависимости от температуры; *b* — Скорость релаксации центральной компоненты в зависимости от температуры (черные квадраты). Точечная линия — теоретическая зависимость скорости релаксации в приближении медленного движения. Штриховая линия — в приближении быстрого движения. Ось c кристалла параллельна направлению магнитного поля.

300 до 20 K времена релаксации сначала уменьшаются, а затем снова увеличиваются. Одним из вариантов возможного поведения является влияние спектральной диффузии [13]. Ранее было показано [14], что в структурных каналах кристалла берилла присутствуют примеси. Наиболее распространенные примеси — это молекулы воды и ионы аммония [15]. Диполь-дипольное взаимодействие между спинами электронов парамагнитных центров и ядерными спинами этих примесей может уширять линии сигнала ЭПР. Величина диполь-дипольного взаимодействия Δ протона с атомом азота имеет величину порядка 0.4 G на расстоянии 4 Å. Это расстояние является примерным размером полости в структурном канале. Такой величины вклад вполне заметен на фоне ширины линии около 1 G. Диполь-дипольное взаимодействие с ядром азота аммония в этом случае на порядок меньше, чем с протоном и его можно не учитывать. Движение ближайших молекул воды меняет также величину сверхтонкого взаимодействия с протонами. Это приводит к случайному изменению величины резонансной частоты ЭПР парамагнитных центров N1 и N2. Такое движение является эффективным механизмом фазовой релаксации сигнала ЭСЭ [16].

Для того, чтобы оценить влияние ядерных спинов на временное поведение сигналов эха, были проведены расчеты скорости спада сигнала ЭСЭ в приближениях быстрого и медленного движения. Амплитуда сигнала эха $E(2\tau)$ в случае быстрого движения, т. е. при условии $\tau_c^{-1} >> \Delta$, имеет относительно простой вид [13,17]

$$E(2\tau) \approx \exp[-2\tau(\Delta^2\tau_c)/2)], \qquad (2)$$

где $\Delta^2\tau_c/2$ является скоростью спада сигнала, τ_c — время корреляции, Δ — величина взаимодействия в единицах частоты. Амплитуда сигнала эха $E(2\tau)$ в случае медленного движения, т. е. при условии $\tau_c^{-1} \ll \Delta$ сигнал электронного спинового эха имеет вид

$$E(2\tau) \approx \exp[-2\tau/\tau_c], \qquad (3)$$

где $1/\tau_c$ является скоростью спада сигнала. На рис. 4, *b* показаны аппроксимации экспериментальной зависимости скорости релаксации двумя кривыми — для медленного движения со скоростью $1/\tau_c$ и для быстрого движения со скоростью $\Delta\tau_c^2/2$. Температурная зависимость времени корреляции τ_c была применена в виде [18]

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_{c0}} \exp[-B/(RT)], \qquad (4)$$

где τ_{c0} — время корреляции в высокотемпературном пределе, B — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная. В результате моделирования были получены следующие значения параметров: $1/\tau_{c0} = 7 \cdot 10^9$ s^{-1}, $\Delta = 1.4 \cdot 10^6$ s^{-1}, $B = 550$ cal/mol. В таких приближениях расчетные кривые спада амплитуды сигнала эха качественно описывают экспериментальные.

4. Заключение

Впервые проведены измерения времен электронной релаксации парамагнитных центров азота в структурном канале кристалла берилла. Время спин-спиновой релаксации T_f при комнатной температуре находятся в пределах 4000–5400 ns. Оно практически одинаково для парамагнитных центров N1 и N2 и слабо зависит от ориентации структурной оси относительно постоянного магнитного поля. Температурная зависимость времени T_f не является монотонной, достигая минимального

значения 2400 ns при 20 K. Время спин-решеточной релаксации изменяется практически по экспоненциальному закону, достигая величин 0.15 ms при комнатной температуре и 2 ms — при гелиевой.

Нецентральные линии парамагнитных центров N1 и N2 хорошо разрешаются в зависимости от ориентации кристалла в магнитном поле, что позволяет адресно манипулировать их спиновыми состояниями воздействием микроволновых импульсов. При этом система парамагнитных центров имеет время спин-спиновой релаксации, слабо меняющееся с температурой и без анизотропных свойств, что может найти применение в качестве материала для квантовой памяти.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 22-72-10063, https://rscf.ru/project/22-72-10063/. Все эксперименты были выполнены на базе коллективного спектро-аналитического Центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] W. Harneit. Phys. Rev. A **65**, 032322 (2002).
[2] D. Pinto, D. Paone, B. Kern, T. Dierker, R. Wieczorek, A. Singha, D. Dasari, A. Finkler, W. Harneit, J. Wrachtrup, K. Kern. Nature Commun. **11**, 6405 (2020).
[3] D. Suter, K. Lim. Phys. Rev. A **65**, 052309 (2002).
[4] J. Twamley. Phys. Rev. A **67**, 052318 (2003).
[5] A.A. Popov. Endohedral Fullerenes: Electron Transfer and Spin. Springer International (2017).
[6] Н.В. Белов, Р.Г. Матвеева. Тр. Института кристаллографии АН СССР **6**, 69 (1951).
[7] В.Ф. Корягин, Б.Н. Гречушников. ФТТ **7**, *8*, 2496 (1965).
[8] R.I. Mashkovtsev, V.G. Thomas. Appl. Magn. Reson. **28**, 401 (2005).
[9] A.M. Steane. Phys. Rev. A **68**, 042322 (2003).
[10] A. Schweiger, G. Jeschke. Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. Oxford University Press (2001).
[11] А.Л. Бучаченко, А.М. Вассерман. Стабильные радикалы. Химия, М. (1973).
[12] Д. Динс, Д. Виньярд. Радиационные дефекты в твердых телах. Иностр. Лит., М. (1960).
[13] К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.Д. Цветков. Электронное спиновое эхо и его применение.Наука, Сибирское отделение, Новосибирск (1976).
[14] R.I. Mashkovtsev, V.P. Solntsev. Phys. Chem. Minerals **29**, *1*, 65 (2002).
[15] J.L. Zimmermann, G. Giuliani, A. Cheilletz, C. Arboleda. Int. Geol. Rev. **39**, 425 (1997).
[16] L.D. Kispert, M.K. Bowman, J.R. Norris, M.S. Brown. J. Chem. Phys. **76**, 26 (1982).
[17] G.M. Zhidomirov, K.M. Salikhov. Zh. Eksp. Teor. Fiz. **56**, 1933 (1969).
[18] R.G. Hayes, D.J. Steible, W.M. Tolles, J.W. Hunt. J. Chem. Phys. **53**, 4466 (1970).

Редактор А.Н. Смирнов