固态单个铒离子发射的不可区分电信波段光子

Salim Ourari，[1]，∗Łukasz Dusanowski，[1]，∗Sebastian P. Horvath，[1]，∗Mehmet T. Uysal，[1]，∗Christopher M. Phenicie，[1] Paul Stevenson，[1]，†Mouktik Raha，[1] Songtao Chen，[1]，‡Robert J. Cava，[2] Nathalie P. de Leon，[1] 和 Jeff D. Thompson[1]，§[1]普林斯顿大学电气与计算机工程系，美国新泽西州普林斯顿，邮编 *08544*[2]普林斯顿大学化学系，美国新泽西州普林斯顿，邮编 *08544*

固态原子缺陷是实现远距离量子通信的量子中继器网络的关键组成部分 [1]。近年来，稀土离子备受关注[2–4]，，尤其是铒$^{3+}$，因其具有电信波段光学跃迁 [5–7]，；但光学谱扩散妨碍了不可区分单光子产生，限制了它们的应用。在本研究中，我们将 Er^{3+} 注入 $CaWO_4$，，这种材料兼具非极性位点对称性、由核自旋引起的低退相干 [8]，，且不含背景稀土离子，从而显著降低了光学谱扩散。对于与高Purcell因子纳米光子学腔耦合的浅层注入离子，我们观测到单次扫描光学线宽为 150 千赫，长期谱扩散为 63 千赫，二者均接近 21 千赫的 Purcell增强辐射线宽。由此，我们得以观测到依次发射的光子之间的 Hong-Ou-Mandel干涉 [9]，其高可见度是在经过 36 千米延迟线后测得的。我们还观测到自旋弛豫时间为 $T_1 = 3.7$ 秒和$T_2 > 200$ μ秒，后者受晶体中的顺磁杂质而非核自旋限制。这是构建基于单个 Er^{3+} 离子的电信波段量子中继器网络的重要一步。

arXiv:2301.03564v1 [quant-ph] 9 Jan 2023

长距离量子网络是实现量子通信、分布式量子计算以及纠缠增强传感和计量学的关键技术 [10]。光子直接进行纠缠传输的速率会随距离呈指数下降，但利用带有存储器的量子中继器可以克服这一问题[11]。具体而言，固态中的单个类原子缺陷 [1] 已被用于展示多个关键里程碑，包括自旋-光子纠缠 [12, 13]、单光子晶体管 [14]，、远程自旋纠缠 [15]，、纠缠纯化 [16] 以及存储器增强量子通信 [17]。将这些技术应用于长距离网络的一项挑战是，原子系统的跃迁频率通常位于光纤低损耗窗口之外，因此需要进行波长转换，才能实现长距离传输 [18, 19]。

稀土离子 Er^{3+} 具有波长为 1.5 μm 的电信波段光学跃迁，广泛用于固态光放大器；在稀释系综中，也被用作光量子存储器 [20, 21]。Er^{3+} 离子在多种基质晶体中都能具有较长的自旋 [8, 22] 和光学 [23] 相干性，这一特性也见于其他稀土离子 [24–26]。近年来，微纳光学谐振腔使人们得以观测到 Er^{3+} 及其他稀土离子 [3–5, 7, 27]，增强的单光子发射，进而实现了单次自旋读出 [4, 28]，并与可充当辅助量子比特的邻近核自旋耦合 [29–31]。然而，利用单个稀土离子构建量子中继器的一项核心挑战是谱扩散；在用于实现单个稀土离子快速光发射的纳米光子器件中，这一现象尤为显著[4, 5, 7]。迄今为止，尚未观测到来自单个稀土离子的不可区分单光子发射。

稀土离子还为材料工程提供了独特的机会，因为它们可以掺入多种基质晶体中，同时保留其基本性质，包括光学跃迁波长和自旋构型 [32–35]。理想的基质材料应使 Er^{3+} 位于非极性位点，以抑制光学跃迁的线性电场频移；此外，还应具有较低浓度的核自旋、其他磁性杂质，尤其是痕量稀土离子，从而实现长自旋相干性和低荧光背景 [36]。

在这项工作中，我们展示了与纳米光子学光学腔耦合的单个 Er^{3+} 离子发射出不可区分的单光子。这得益于将 Er^{3+} 浅层离子注入 $CaWO_4$，；这种基质材料符合上述标准，并且近期已在毫开尔文温度下的 Er^{3+}离子系综中实现了较长的电子自旋相干性 [8]。通过将这些离子耦合到硅纳米光子学电路，我们观测到单个离子的单次扫描光学线宽为 150 千赫，且通过珀塞尔效应使发射速率增强了 $P = 850$ 倍。利用一条 36 千米的延迟线，我们观测到连续发射的光子之间发生 Hong-Ou-Mandel（HOM）干涉，可见度为 $V = 80(4)\%$。我们还展示了自旋初始化和单次读出，保真度为 $F = 0.972$；同时，在样品中顺磁杂质的限制下，电子自旋相干性可保持超过 200 μ秒。这一演示是开发基于单个稀土离子、尤其是 Er^{3+} 的量子中继器的关键一步。

我们的样品通过离子注入制备：以 35 keV 的能量将铒注入商购高纯度 $CaWO_4$ 中，目标深度为 10 nm。在一个以高 Er^{3+} 注量 1×10^{12} ion/cm^2，注入的测试样品中，我们在 $T = 4$ K 下观察到与置换型 Er^{3+} 相符的系综光学光谱

位于 Ca^{2+} 位点，具有 S_4 对称性（图 1a） [37, 38]。在空气中 300 °C 退火后，Z_1-Y_1 跃迁（波长为 1532.63 nm）的非均匀光学线宽为 730 MHz（图 1b）。这与此前报道的体掺杂样品线宽（约 0.5–1 GHz [35, 39]）相当，表明退火有效去除了注入损伤。

为分辨单个离子，我们以较低的注量 5×10^9 ions/cm^{2}植入第二个样品。我们使用硅光子晶体腔探测单个离子；该腔在另一片绝缘体上硅晶圆上制备，随后键合到 $CaWO_4$ 基底的顶面（图 1c-d） [5]。器件和样品在 ^{3}He 低温恒温器中冷却至 $T = 0.47$ K，并通过扫描探针头提供光学和微波通道 [40]。我们使用光致发光激发（PLE）光谱学探测器件中的单个离子：扫描脉冲激光器的频率，并通过光学腔观察延迟荧光，荧光由超导纳米线单光子探测器（SNSPD）探测。光谱中清晰分辨出来自单个 Er^{3+} 离子的谱线（图 1e）。谱线数量与光学腔区域内预期的离子数大致一致 $A = 1.3\,\mu$m^2, , 表明转换效率很高。后续实验均针对箭头所示的离子进行。

将 Er^{3+} 离子耦合到光学腔，可以实现电子自旋的光学制备与测量。我们施加 $|B| = 600$ G 的磁场，以解除 $S = 1/2$ 基态和激发态的简并，从而产生两个自旋守恒跃迁（A、B）和两个自旋翻转跃迁（C、D），如图 2a-b 所示（基态和激发态的磁矩见补充信息 [41]）。将光学腔调谐至 A 跃迁，可增强激发态的衰减率，使其寿命从 6.3 ms 缩短至 $\tau = 7.4\,\mu$s，对应的 Purcell因子为 $P = 850$ （图 2c）。为实现自旋读出，我们通过调节相对于光学腔的失谐，并使跃迁偶极矩相对于腔偏振具有优先取向，有选择地增强 A 跃迁，使其强于 D ，从而构建循环跃迁 [28], ，得到 $\Gamma_A/\Gamma_D \approx 1030(10)$ [41]。自旋初始化通过对 A 或 B 跃迁进行光学抽运来实现，同时驱动激发态的 MW_e 跃迁 [42]。图 2d 展示了自旋初始化和读出，其平均保真度为$F = 0.972$ （图 2d）。高收集效率与其他 Er^{3+} 离子带来的低背景相结合，实现了高对比度的光学拉比振荡（图 2e）。施加 π 脉冲后，探测到单光子的概率为$P_1 = 0.035$，背景计数率为 $P_b = P_1/117$。由于 Er-腔系统具有较高的量子效率和收集效率， P_1 和信背比均比频率转换的NV中心高一个数量级以上 [19], 。

自旋守恒跃迁的线宽通过光致发光激发光谱测定。为避免光学抽运，激发激光包含两个频率分量，二者相隔约 1 GHz，可同时驱动 A 和 B 跃迁。单次扫描（1 分钟）的典型线宽约为 150 千赫，而线中心在 12 小时内的均方根波动为 63 千赫（图 2f）。与此前报道的纳米光子学腔中单个 Er^{3+} 离子的线宽相比，这一结果提高了 100 倍 [5, 7, 42], ；据我们所知，这是在纳米光子器件中观测到的固态缺陷最窄光学跃迁。值得注意的是，在厚度为 19 μ m 的 Y_2SiO_5 薄膜中，单个 Er^{3+} 离子也表现出相近的线宽 [6]。单次扫描线宽是 A 跃迁的 Purcell 增强辐射线宽（ $\Gamma_r = 1/\tau = 2\pi \times 21.4$ 千赫）的 7 倍；然而，光子回波实验表明，该线宽主要受慢动力学支配 [41], ，因此在较短时间尺度内或借助主动反馈，或许能够实现不可区分光子发射。

我们使用不平衡马赫–曾德尔干涉仪（MZI）进行 HOM 双光子干涉测量 [9] ，以研究延迟光子。干涉仪的一条臂中设有一条长为 $\Delta L = 36$ km 的延迟线（图3a）。通过调节激发脉冲的重复频率，使其与长臂的延迟时间（$\Delta t = 175\,\mu$s）相匹配，连续发射的光子便可同时到达末端分束器；若光子不可区分，HOM干涉会抑制每个输出端各检测到一个光子的概率。实验中，我们观察到符合计数大幅降低（图3b），表明光子的不可区分性很高。在对照实验中，我们使用噪声源驱动的光纤拉伸器，人为展宽短臂中的光子，从而使符合率恢复至可区分光子情况下的预期值（图3c）。我们测得 HOM 符合率为 $R = 2\text{min}^{-1}$；该符合率定义为可区分光子情况下同时检测到光子的速率，对应的单次测量符合概率为 $P_c = 8.5 \times 10^{-6}$。

可区分性通过可见度 V [43]进行量化，其定义为 $V = 1 - 2A_0/A_{|i|\geq 2}$，其中 A_0 是中心峰下的积分计数，$A_{|i|\geq 2}$ 是每个侧峰中的平均积分计数（图3b）。当符合时间窗趋近于零时，可见度达到最大值；然而，该时间窗内的光子数（接收比例）也会很小（图3e）。对于光子探测时间 t_1, t_2 相隔 $|t_2 - t_1| < 2\tau$的符合计数（对应于63%的接收比例），原始可见度超过70%；扣除暗计数和环境背景产生的偶然符合后，可见度升至90%。对图3d中的整个峰进行积分并扣除偶然符合后，得到 $V = 80(4)$%。由于MZI输出分束比偏离50:50，剩余的可区分性中有显著贡献（4%）。因此，我们得出结论：数百微秒范围内的有效线宽仅略大于辐射线宽 [41]。

最后，我们研究了 Er^{3+} 自旋的性质，它有望用作自旋-

光子纠缠的量子存储器。在体材料 Er^{3+}:$CaWO_4$, 中，磁矩具有各向异性，表现为 $g_c = 1.25$ 和 $g_a = 8.38$ [38]。然而，对于本研究中考察的单个离子，我们观察到磁矩明显发生畸变，包括在 aa平面内出现 g 的变化。加入一个较小的轴向晶体场项 [41]，后，可以再现这些偏差；该项可能源于靠近表面或附近存在缺陷。

自旋弛豫时间为 $T_1 = 3.7$ s，与先前的报道一致 [8], ，其受具有 $T_1 \propto 1/B^5$ 依赖性的直接过程限制 [41]。Ramsey 和 Hahn回波实验分别测得 $T_2^* = 247$ ns 和 $T_2 = 44\,\mu$s（图 4c-d）。XY^{64} 动态去耦序列可将相干性维持超过 $200\,\mu$s（图 4e），同时也显示出由 ^{183}W核自旋浴导致的坍缩与复现。

在相似条件下，Hahn回波 T_2 比 Er^{3+}:Y_2SiO_5 提高了一个数量级 [42], ，但相干时间仍显著短于基于 CCE 模拟、并计入 ^{183}W核自旋浴（$I = 1/2$，丰度为 14.3%）所得的预测值。这表明基质晶体中或表面的顺磁杂质是退相干的主要来源，推算其密度约为 3×10^{16} cm^{-3} [41]。事实上，Ref [8] 中报道，在稀释制冷机温度下运行以冻结顺磁杂质后，$CaWO_4$ 中的体材料 Er^{3+} 系综表现出更长的自旋回波相干时间，达到 $T_2 = 23$ ms。尽管相干性并非受核自旋浴限制，但图 4d 中观察到了由单个强耦合的 ^{183}W自旋引起的相干性凹陷。

本研究展示的结果将支持多个 Er^{3+} 发射体之间的自旋-光子纠缠和 Hong–Ou–Mandel干涉，可通过采用较窄的符合时间窗进行后选择，或主动追踪跃迁频率来实现。在后续研究中，可使用品质因数 Q [44]更高或模体积 [45]更小的腔，进一步提高辐射线宽。此外，更谨慎的退火或表面处理或许能够减少谱扩散。通过离子注入而非生长过程中掺入 Er^{3+} 的灵活性，将使未来能够探索采用多种技术制备和精修的 $CaWO_4$ 样品。降低杂质浓度也可能改善光学线宽：将基态磁线宽 $1/T_2^*$ 按比例换算至光学跃迁，表明磁噪声的贡献相当显著，约为 $2\pi \times 46$ 千赫。

本研究展示了一种工程化材料——离子注入的 Er^{3+}:$CaWO_4$, ，它能够由单个稀土离子在电信波段产生不可区分的单光子。我们认为，性能提升归因于 Er^{3+} 位点具有更高的对称性（与此前对单个 Er^{3+} 离子的观测结果 [5, 7, 27]相比）。利用量子擦除技术克服静态频率差异 [46], ，对每个节点的多个离子进行光谱复用 [42], ，将提高长光纤段上的重复频率，同时降低对相干时间的要求 [47]。正如近期在若干稀土离子系统 [30, 31], 中所展示的，辅助核自旋寄存器可提供额外的存储容量和功能；而离子注入则可能实现空间调制密度分布，并产生强磁性离子间相互作用。

致谢： 我们感谢 Charles Thiel、Philippe Goldner 和 Miloš Rančić 富有帮助的交流。本研究主要由美国能源部科学办公室国家量子信息科学研究中心量子优势协同设计中心（C2QA）根据合同编号 DE-SC0012704 提供支持。我们还感谢美国能源部早期职业奖（用于退相干机制和自旋相互作用的建模），以及美国空军科学研究办公室（FA9550-18-1-0334 和 YIP FA9550-18-1-0081）、Eric and Wendy Schmidt变革性技术基金和美国国防高级研究计划局 DRINQS（D18AC00015）提供的支持，这些支持用于建立材料光谱分析流程和开发集成纳米光子器件。我们感谢使用普林斯顿成像与分析中心；该中心部分由 PCCM（美国国家科学基金会材料研究科学与工程中心，DMR- 1420541）以及普林斯顿微纳制造中心提供支持。

注： 在完成本文稿期间，我们注意到近期有报道称，利用磁共振技术在 $CaWO_4$ 中检测到了单个 Er^{3+} 离子 [48]。

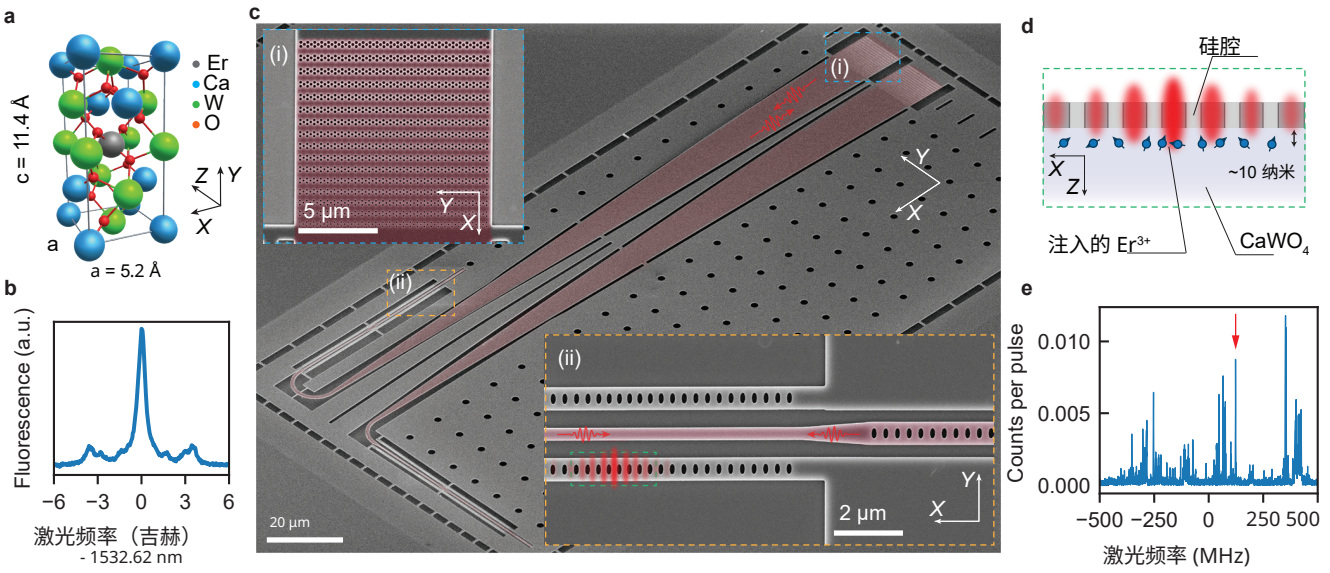


图 1. **Er^{3+}:$CaWO_4$ 器件架构**。**a** $CaWO_4$ 晶体结构，其中 S_4 Ca^{2+} 位点被 Er^{3+} 杂质取代。**b** 高密度注入的 Er^{3+}:$CaWO_4$ 系综在 Z_1-Y_1 跃迁处具有 730 MHz 的非均匀光学线宽。除中心峰外，我们还观察到自旋为 $I = 7/2$ 的 ^{167}Er 超精细结构。**c** 代表性硅纳米光子器件的扫描电子显微镜图像。该器件由光子晶体光栅耦合器 [（插图（i）]）组成，光栅耦合器渐变过渡至总线波导，并与光子晶体纳米梁腔相连 [（插图（ii）]）。**d** 注入铒离子的目标深度为 10 nm，并通过倏逝场与表面的硅光子晶体耦合。**e** 与光学腔耦合的 Er^{3+} 离子的光致发光激发谱，其中可分辨出单离子谱线。红色箭头标示了后续实验中使用的离子。

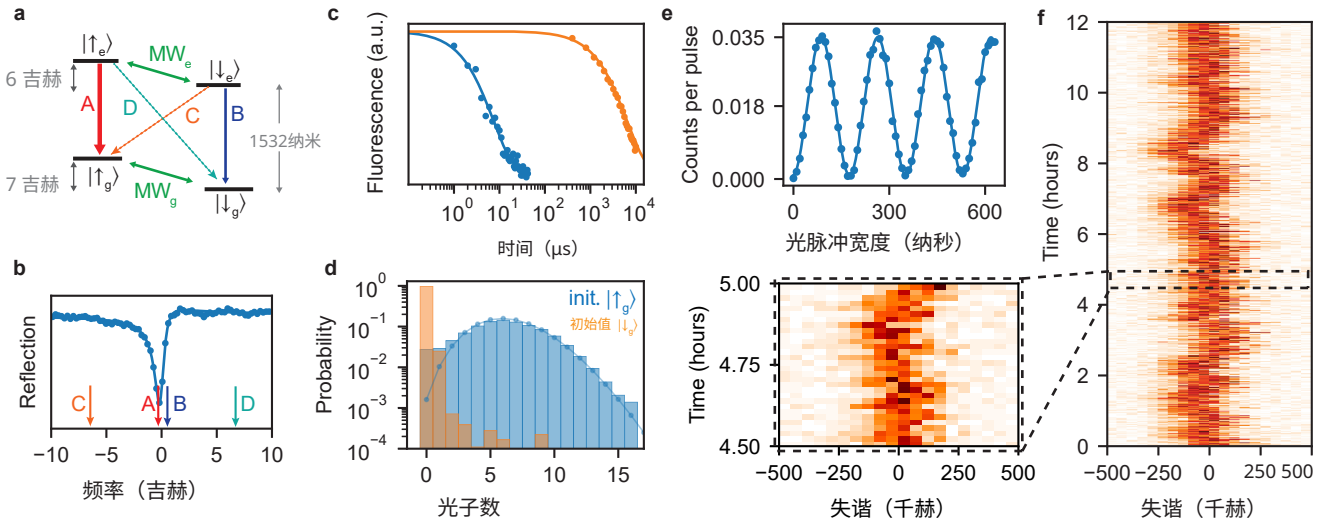


图 2. **从腔耦合离子高效收集光子**。**a** Er^{3+} 能级结构。在磁场中，Er^{3+} 有四个不同的光学跃迁。磁场强度为 $|B| = 600$ G，位于 aa 平面内，与 X 轴成 22^o 角。**b** 光学腔的反射光谱，显示半高全宽线宽为 $\kappa = 1.0$ 吉赫（$Q = 1.9 \times 10^5$），并调谐至与 A 跃迁共振。**c** $|\uparrow_e\rangle$ 激发态的寿命缩短至 $7.4\,\mu$秒（蓝色），比 6.3 ms 的体材料寿命（橙色）短 850 倍。**d** 在初始化至 $|\uparrow_g\rangle$ 和 $|\downarrow_g\rangle$ 后，自旋读出期间获得的光子计数直方图。采用一个光子作为阈值时，平均读出保真度为 $F = 0.972$。实线为平均光子数为 $\bar{n} = 6.4$ 的泊松分布拟合。**e** 跃迁 A 上的光学拉比振荡。单光子发射概率峰值为 $P_1 = 0.035$。**f** 重复的 PLE 扫描显示，平均单次扫描线宽为 150 千赫，线中心的长期漂移为 63 千赫。

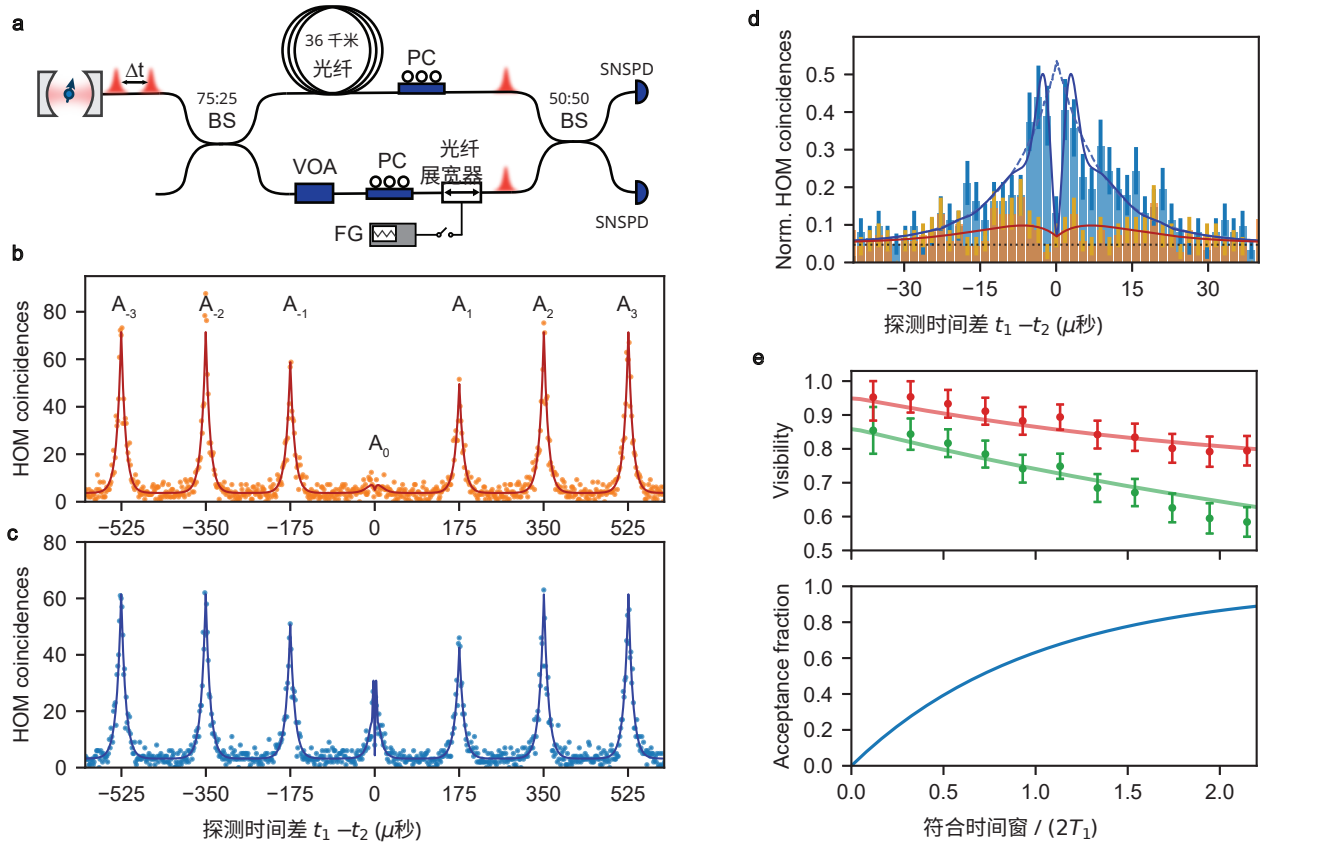


图3. **不可区分光子的产生。a** Hong–Ou–Mandel干涉仪示意图，标出了分束器（BS）、可变光衰减器（VOA）、偏振控制器（PC），以及由噪声源（FG）驱动、用于调节可区分性的光纤拉伸器。**b** 4小时测量期间探测到的符合计数直方图。Hong-Ou-Mandel效应会抑制零延迟处的符合概率，表明发射的单光子不可区分。**c** 在光纤拉伸器上施加噪声源的对照实验中记录的符合计数直方图；该操作破坏了光子的不可区分性和Hong–Ou–Mandel干涉。**d** 零时间延迟附近的HOM干涉图样放大图。红线表示一个包含背景计数（黑色虚线）和光学跃迁纯退相位的模型。蓝色虚线表示假设完全可区分的对照实验简化模型，蓝色实线则表示纳入噪声源有限带宽的模型 [41]。**e** 干涉可见度（上）和相对符合率（下）随符合时间窗的变化；绿色和红色分别表示从探测器暗计数及环境背景暗计数中扣除偶然符合前后的结果。

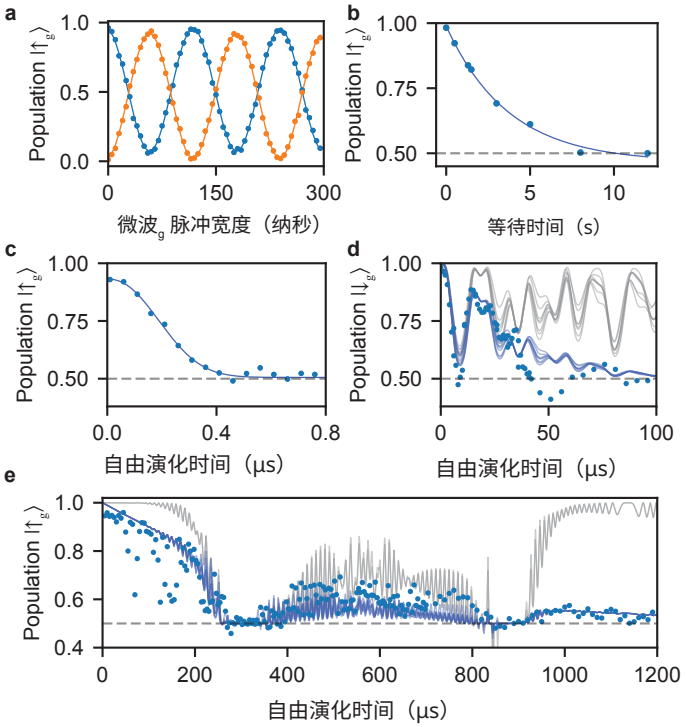


图 4. **自旋动力学**。**a**初始化至 $|\uparrow_g\rangle$（蓝色）或 $|\downarrow_g\rangle$（橙色）后的拉比振荡。自旋跃迁频率为 $f_{\mathrm{MW}g} = 7.0$ 吉赫。**b** 初始化至 $|\uparrow_g\rangle$后的自旋弛豫。指数拟合得到 $T_1 = 3.7(3)$ s。**c** 拉姆齐测量。拟合至 $e^{-(t/T_2^*)^n}$ 揭示了 $T_2^* = 247(9)$ 纳秒的相干时间，且 $n = 2.2(3)$。**d** Hahn回波测量显示，由 ^{183}W 核自旋浴引起的相干性凹陷。灰色曲线表示针对随机选取的 ^{183}W 构型进行的簇关联展开模拟，每种构型均包含一个强耦合的 ^{183}W 自旋，这是重现这些凹陷所必需的。蓝色曲线还包含额外的唯象拉伸衰减，其 $T_2 = 44\,\mu$s。**e** 应用 XY^{64} 动态去耦序列可将自旋相干性延长至更长时间。这里，灰色曲线表示针对（d）面板中相同 ^{183}W 自旋浴构型进行的簇关联展开模拟，而蓝色曲线还包含额外的唯象衰减，其 $460\ \mu$s。

* 这些作者对本研究的贡献相同。
† 现地址：美国马萨诸塞州波士顿东北大学物理系，邮编 02115
‡ 现地址：莱斯大学电气与计算机工程系，美国得克萨斯州休斯敦，邮编 77005 § jdthompson@princeton.edu

[1] Awschalom, D. D., Hanson, R., Wrachtrup, J. & Zhou, B. B. 通过光学接口连接的固态自旋量子技术。《自然·光子学》12, 516–527 (2018). [2] Simon, C. et al. 量子存储器。《欧洲物理学杂志 D》58, 1–22 (2010). [3] Zhong, T. et al. 在纳米光子腔中光学寻址单个稀土离子。《物理评论快报》121, 183603 (2018). [4] Kindem, J. M. et al. 对嵌入纳米光子腔中的离子进行控制和单次读出。《Nature》580, 201–204 (2020). [5] Dibos, A. M., Raha, M., Phenicie, C. M. & Thompson, J. D. 电信波段单光子的原子源。《物理评论快报》120, 243601 (2018). [6] Ulanowski, A., Merkel, B. & Reiserer, A. 对跃迁频率稳定的电信波段发射体进行光谱复用。《科学进展》8, eabo4538 (2022). [7] Yang, L., Wang, S., Shen, M., Xie, J. & Tang, H. X. 在电光纳米腔中控制单个稀土离子的发射。预印本，见 http://arxiv.org/abs/2211.12449 (2022). [8] LeDantec, M. et al. 天然丰度晶体中铒离子的电子自旋相干时间达 23 毫秒。《科学进展》7, eabj9786 (2021). [9] Hong, C. K., Ou, Z. Y. & Mandel, L. 通过干涉测量两个光子之间的亚皮秒时间间隔。《物理评论快报》59, 2044–2046 (1987). [10] Awschalom, D. et al. 面向新一代信息技术的量子互连（quics）研发。《PRX 量子》2, 017002 (2021). [11] Briegel, H.-J., Dür, W., Cirac, J. I. & Zoller, P. 量子中继器：不完美局域操作在量子通信中的作用。《物理评论快报》81, 5932–5935 (1998). [12] Togan, E. et al. 光学光子与固态自旋量子比特之间的量子纠缠。《Nature》466, 730–734 (2010). [13] De Greve, K. et al. 通过频率下转换至电信波长实现量子点自旋-光子纠缠。《Nature》491, 421 (2012). [14] Sun, S., Kim, H., Luo, Z., Solomon, G. S. & Waks, E. 固态量子存储器实现的单光子开关和晶体管。《Science》361, 57–60 (2018). [15] Bernien, H. et al. 相隔三米的固态量子比特之间的预示纠缠。《Nature》497, 86–90 (2013). [16] Kalb, N. et al. 固态量子网络节点之间的纠缠蒸馏。《Science》356, 928–932 (2017). [17] Bhaskar, M. K. et al. 存储器增强量子通信的实验演示。《Nature》580, 60–64 (2020). [18] Li, Q., Davanço, M. & Srinivasan, K. 利用硅基纳米光子学实现高效、低噪声的单光子级频率转换接口。《自然·光子学》10, 406–414 (2016). [19] Stolk, A. et al. 来自远程失谐氮空位中心的频率转换光子的电信波段量子干涉。《PRX 量子》3, 020359 (2022). [20] Saglamyurek, E. et al. 在掺铒光纤中存储纠缠电信波长光子。《自然·光子学》9, 83–87 (2015). [21] Craiciu, I. et al. 电信波长纳米光子量子存储。《Physical Review Applied》12, 024062 (2019). [22] Rančić, M., Hedges, M. P., Ahlefeldt, R. L. & Sellars, M. J. 兼容电信波段的量子存储材料中，相干时间超过一秒。《自然·物理》14, 50–54 (2018). [23] Böttger, T., Thiel, C. W., Cone, R. L. & Sun, Y. 磁场取向对 Er^{3+}:Y2SiO5 中光学退相干的影响。《Physical Review B》79, 115104 (2009). [24] Zhong, M. et al. 固体中可光学寻址、相干时间达六小时的核自旋。《Nature》517, 177–180 (2015). [25] Ortu, A. et al. 固态电子自旋中光学和微波跃迁相干性的同步增强。《自然·材料》17, 671–675 (2018). [26] Kindem, J. M. et al. 光子量子技术用 $^{171}Yb^{3+}$:YVO4 的表征 98, 024404 2018。《Physical Review B》（）。[27] Ulanowski, A., Merkel, B. & Reiserer, A. 对跃迁频率稳定的电信波段发射体进行光谱复用。《科学进展》8, 4538 (2022). [28] Raha, M. et al. 对单个稀土离子量子比特进行光学量子非破坏测量。《自然-通讯》11, 1605 (2020). [29] Kornher, T. et al. 利用单个稀土电子自旋探测单个核自旋。《物理评论快报》124, 170402 2020（）。[30] Ruskuc, A., Wu, C.-J., Rochman, J., Choi, J. & Faraon, A. 固态量子比特的核自旋波量子寄存器。《Nature》602, 408–413 (2022). [31] Uysal, M. T. et al. 通过与固态稀土离子相互作用实现核自旋的相干控制。预印本

见 http://arxiv.org/abs/2209.05631 (2022). [32] Thiel, C. W., Böttger, T. & Cone, R. L. 用于量子信息存储和信号处理的稀土掺杂材料。《Journal of Luminescence》131, 353–361 (2011). [33] Zhong, T. & Goldner, P. 量子纳米光子学新兴稀土掺杂材料平台。《Nanophotonics》8, 2003 2015 2019–（）。[34] Phenicie, C. M. et al. 掺入 TiO_2中的铒具有窄光学线宽。《Nano Letters》19, 8928–8933 (2019). [35] Stevenson, P. et al. 用于量子通信应用的铒离子注入材料。《Physical Review B》105, 224106 2022（）。[36] Ferrenti, A. M., de Leon, N. P., Thompson, J. D. & Cava, R. J. 通过数据挖掘识别量子缺陷的候选基质。《npj Computational Materials》6, 126 (2020). [37] Nassau, K. & Loiacono, G. 钨酸钙——III：三价稀土离子取代。《Journal of Physics and Chemistry of Solids》24, 1503–1510 (1963). [38] Enrique, B. G. CaWO4 中 Er^{3+} 的光学光谱和磁性 55, 2538 2549 1971。《化学物理杂志》 – （）。[39] Sun, Y., Thiel, C., Cone, R., Equall, R. & Hutcheson, R. 新型稀土材料在燃烧孔和相干瞬态应用方面的最新进展。《Journal of Luminescence》98, 281–287 (2002). [40] Chen, S. et al. 用于寻址纳米光子腔中固态自旋的微波-光学混合扫描探针。《Optics Express》29, 4902 (2021). [41] 补充信息。[42] Chen, S., Raha, M., Phenicie, C. M., Ourari, S. & Thompson, J. D. 衍射极限以下固态自旋的并行单次测量与相干控制。《Science》370, 592–595 (2020). [43] Santori, C., Fattal, D., Vucković, J., Solomon, G. S. & Yamamoto, Y. 来自单光子器件的不可区分光子。《Nature》419, 594 (2002). [44] Asano, T., Ochi, Y., Takahashi, Y., Kishimoto, K. & Noda, S. 品质因数超过一千一百万的光子晶体纳米腔。《Optics Express》25, 1769 (2017). [45] Hu, S. & Weiss, S. M. 极致光集中光子晶体腔的设计。《ACS Photonics》3, 1647–1653 (2016). [46] Zhao, T.-M. et al. 通过时间分辨测量和主动前馈纠缠不同颜色的光子。《物理评论快报》112, 103602 (2014). [47] Collins, O. A., Jenkins, S. D., Kuzmich, A. & Kennedy, T. A. B. 多路复用、存储器无关的量子中继器。《物理评论快报》98, 060502 (2007). [48] Wang, Z. et al. 通过微波光子计数实现单电子自旋共振探测（2023）。网址：https://arxiv.org/abs/2301.02653。

固态单个铒离子产生的不可区分电信波段光子的补充信息

Salim Ourari,[1,*] Łukasz Dusanowski,[1,*] Sebastian P. Horvath,[1,*] Mehmet T. Uysal,[1,*] Christopher M. Phenicie,[1] Paul Stevenson,[1] Mouktik Raha,[1] Songtao Chen,[1] Robert J. Cava,[2] Nathalie P. de Leon,[1] and Jeff D. Thompson[1,†]
[1]普林斯顿大学电气与计算机工程系，美国新泽西州普林斯顿，邮编 08544
[2]普林斯顿大学化学系，美国新泽西州普林斯顿，邮编 08544

arXiv:2301.03564v1 [quant-ph] 9 Jan 2023

目录

I. 光子收集效率 1 II. $CaWO_4$ 样品制备 2 III. 位点选择性激发光谱 2 IV. 自旋态初始化与读出 3 V. 光学循环跃迁的设计 3 VI. 光学相干性的光子回波研究 4 VII. Hong–Ou–Mandel 拟合函数 4 VIII. 磁矩张量的畸变 7 IX. T_1 对磁场的依赖性 8 X. 自旋相干性建模 8 XI. 顺磁杂质浓度估算 10 参考文献 12

I. 光子收集效率

本节详细介绍光子电路中影响总光子收集效率的各组件效率。我们将这些损耗归纳为四项：光学腔内部损耗、光栅耦合器和波导锥形段中的损耗、无源光学元件的传输损耗，以及超导纳米线单光子探测器的量子效率。

光学腔的内部损耗由反射光谱确定。具体而言，腔共振时与非共振时的反射对比度 $C = (R_{\mathrm{off}} - R_{\mathrm{on}})/R_{\mathrm{off}}$ 具有如下形式 [1]:

$$C = (1 - 2\eta_{\mathrm{cav}})^2. \tag{1}$$

光学腔的光子提取效率 $\eta_{\mathrm{cav}} = \kappa_{\mathrm{wg}}/\kappa_{\mathrm{tot}}$ 是腔出耦合速率 κ_{wg} 与总损耗 $\kappa_{\mathrm{tot}} = \kappa_{\mathrm{wg}} + \kappa_{\mathrm{int}}$（包括腔内损耗 κ_{int}）之比。对于本研究中使用的器件，我们得到 $\eta_{\mathrm{cav}} = 0.26$。通过测量远离腔共振处的往返光学损耗，可以估算光栅耦合器和波导的效率。我们将效率计算为 $\eta_{\mathrm{GC}} = \sqrt{P_{\mathrm{out}}/P_{\mathrm{in}}}$，并得到本研究中所用器件的效率为 $\eta_{\mathrm{GC}} = 0.36$ 。通过独立测量，无源光学元件（分束器、熔接点等）的透射率为$\eta_{\mathrm{net}} = 0.61$ （HOM干涉仪还有额外损耗，见下文）。SNSPD 的探测效率为 $\eta_{\mathrm{det}} = 0.85$。据此预测的综合光子探测概率为 $P_1 = \eta_{\mathrm{cav}} \times \eta_{\mathrm{GC}} \times \eta_{\mathrm{net}} \times \eta_{\mathrm{det}} = 0.049$。由于开启 SNSPD偏置电流需要有限的时间（$\approx$ 900纳秒），我们还会损失单离子发射光子的 7%；为避免探测器饱和，在光学激发脉冲期间会关闭该偏置电流。因此，预测的光子探测概率为 $P_1 = 0.045$，接近实测值 0.035。

在HOM实验中，MZI延迟线的损耗会降低双光子符合概率。我们测得36公里光纤盘中的光学透射率为 $T = 0.2$，与$L_a = 21.7$ 公里的衰减长度一致。为最大化符合概率并平衡干涉仪两臂的功率，我们在输入端使用分光比为 75 : 25 的分束器，使 0.75 的功率进入较长的 MZI 臂，0.25 的功率进入较短的臂。在较短臂中，我们使用可变光衰减器，使最终 MZI 分束器输入端的功率匹配。综合考虑长干涉仪臂中光纤盘的损耗（在短臂上用 VOA 匹配）以及分束比后，$|t_1 - t_2| = 0$处的双光子符合概率为 $P_{\mathrm{HOM}} = 0.5 \times (0.75 P_1 T)^2 = 0.01 P_1^2$。这里的 0.5 因子考虑了早到光子（晚到光子）必须通过较长（较短）的干涉仪臂这一要求。对于 $P_1 = 0.035$，我们得到 $P_{\mathrm{HOM}} = 1.4 \times 10^{-5}$，接近实测值 8.5×10^{-6}。

II. $CaWO_4$ 样品制备

本研究所用的 $CaWO_4$ 衬底购自 SurfaceNet GmbH，具有单面外延抛光和 (100)取向（即，表面由 a 轴和 c 轴张成）。据供应商介绍，这些晶体采用纯度为 99.9999% 的前驱体生长，并以“高纯度 $CaWO_4$”出售。抛光后的样品使用能量为 35 keV 的铒离子（II-VI Inc.）进行注入，对应的目标深度为 10 nm（通过离子在物质中的射程模拟计算得出 [2]）。样品制备时采用了两种不同的 Er^{3+} 浓度：用于系综光谱学的高密度样品，其注量为 1×10^{12} ions/cm^2；以及用于单离子光谱学的低密度样品，其注量为 5×10^9 ions/cm^2。注入后，样品在空气中以 $T = 300$ ℃ 退火 1 小时，升温速率为 $T = 300$ ℃/小时。退火修复了注入损伤，并提高了 S_4 点群对称性替位点的位点占据率。

硅光子晶体腔按先前所述制备 [3]。腔在衬底上的取向使主要电场偏振方向平行于 $CaWO_4$ c 轴。

III. 位点选择性激发光谱

为了确认植入的 Er^{3+} 离子是否取代了具有 S_4 对称性的位点，我们使用冷却至 4 K 的高密度样品进行了位点选择性激发光谱测量。我们采用可调谐窄带激光器，并配合光学斩波器产生一列激发脉冲。使用第二个斩波器，在与激发激光相位相反的时段收集荧光，再用单色仪分光，并由铟镓砷探测器阵列检测。通过在扫描激发激光的同时测量荧光，获得了位点特异性的激发和发射频率图谱（图 S1a）。表 S1 汇总了测得的四个 $^4I_{15/2}$ 和三个 $^4I_{13/2}$ 能级的跃迁能量。所得能级结构如图 S1b 所示，与先前报道的体掺杂样品跃迁能量 [4], 高度吻合，从而确认了 S_4 位点归属。在我们的扫描范围内，光谱未显示其他波长处有可检测到的荧光，这表明 Er^{3+} 仅掺入了这一种位点。

表 S1. 使用位点选择性激发光谱测定的注入 Er^{3+}:$CaWO_4$ 跃迁能量。所有数值的单位均为 cm^{-1}。由于检测灵敏度的限制，未观测到向 Z_n 和 Y_n 的跃迁（当 n 大于图示值时）。观测到的跃迁能量与体掺杂样品 [4]所得数值高度吻合。

n	$^4I_{15/2}Z_n$	$^4I_{13/2}Y_n$
1	0	6524.4
2	20.3	6532.9
3	25.9	6573.2
4	52.0	*

我们注意到，与 6.3 ms 的光学激发态寿命相比，Y_n 晶体的晶场能级热化很快，因此无论激发哪个 $^4I_{13/2}$ 能级，得到的荧光光谱都相同（图 S1 中的绿色箭头）。此外，虽然荧光光谱主要由 $^4I_{13/2}Y_1$ 能级的衰减主导，但仍有一小部分荧光来自 $^4I_{13/2}Y_2$ 能级。因此会出现两组能级劈裂相同（但强度不同）的荧光图样，它们之间的偏移由 $^4I_{13/2}$ Y_1-$^4I_{13/2}Y_2$ 劈裂决定（图 S1 中以虚线箭头标示）。

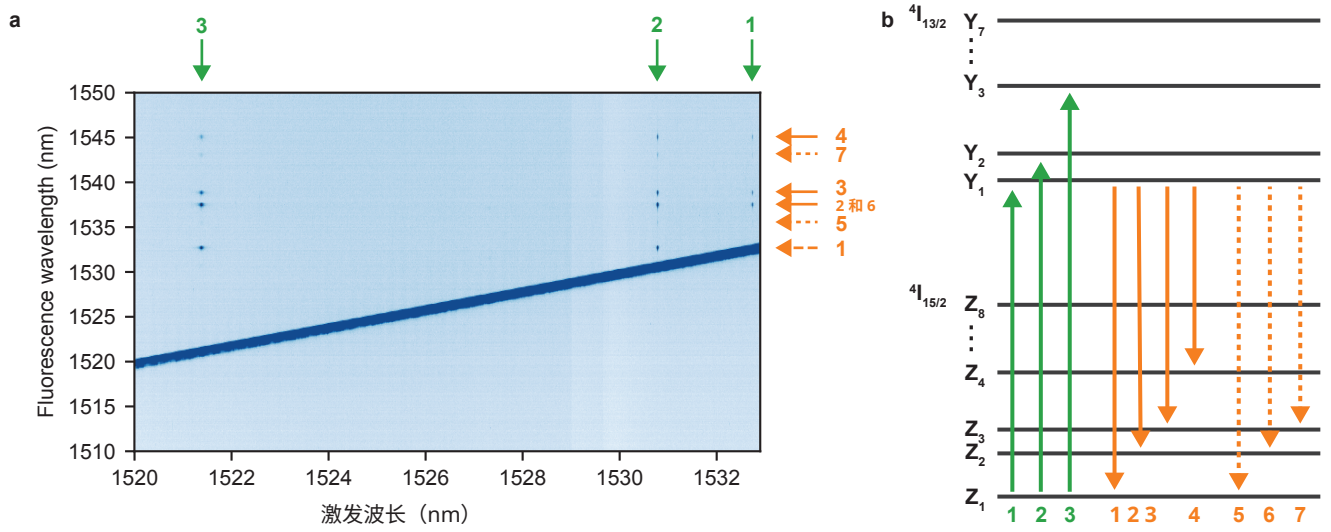


图 S1. **Er 系综光谱学$^{3+}$:$CaWO_4$。a** Er^{3+}:$CaWO_4$ 的位点选择性激发光谱。绿色箭头表示激发激光与不同激发态晶场能级共振的位置，相应的激发路径用 (b) 中匹配的数字标示。实心橙色箭头表示从 $^4I_{13/2}Y_1$ 能级衰变产生的荧光能量，虚线箭头表示从 $^4I_{13/2}Y_2$ 能级衰变产生的荧光能量。具有单位斜率的显著谱线对应于激光散射，其强度经过重新缩放以便于观察。**b** 推断得到的 Er^{3+}:$CaWO_4$ 能级结构。总的来说，所进行的光谱学测量确定了四个 $^4I_{15/2}$ 能级和三个 $^4I_{13/2}$ 能级的能量。

IV. 自旋态初始化与读出

为实现快速高效的自旋态初始化，我们采用参考文献 [5]中的方法。该初始化方案使用与 A 或 B 跃迁共振的光学 π 脉冲，每个脉冲后都接一个与激发态自旋跃迁共振的微波脉冲 MW_e。例如，要初始化到 $|\downarrow_g\rangle$ 态，我们交替使用与光学 A 跃迁和 MW_e 跃迁共振的π 脉冲。HOM 和自旋动力学实验中使用的脉冲对数分别为 1 和 10。

进行自旋态读出时，我们使用了一系列与 A 跃迁共振的 n 光学 π 脉冲，每个脉冲后都设有一个荧光收集窗口。通过改变读出脉冲的数量，我们发现当脉冲数为 $n = 195$时，自旋态读出保真度最高；继续施加脉冲会因光学抽运而降低读出保真度。在优化读出脉冲数量后，我们针对 n个脉冲后收集到的光子总数（N_{thresh}）设定阈值，以区分 $|\downarrow_g\rangle$ 态和 $|\uparrow_g\rangle$ 态。我们发现，阈值为 $N_{\mathrm{thresh}} = 1$ 时读出保真度最高；也就是说，如果在 n 个脉冲后平均获得一个或更多光子，则将自旋态判定为 $|\uparrow_g\rangle$；如果没有获得光子，则将自旋态判定为 $|\downarrow_g\rangle$。

V. 光学循环跃迁的工程设计

如文献 [6] 所述，对于 Er^{3+}:YSO，光学跃迁的循环性强烈依赖于磁场取向，因为改变磁场会改变原子跃迁偶极矩相对于腔偏振的方向。当光学腔线宽远大于塞曼分裂时，自旋翻转跃迁 C, D 与腔偏振正交时，循环性最大。在本研究中，通过采用比文献 [6] 中更大的 C-D 分裂和更窄的光学腔，我们能够将 A 跃迁调谐至与光学腔共振，同时使自旋翻转跃迁 C 和 D 保持失谐（见图 2b）。因此，我们优化磁场取向以使循环性最大化。由此发现，最佳磁场取向位于 aa平面内，相对于 X轴旋转 22^o 。

为探测循环性，先将离子初始化至 $|\uparrow_g\rangle$，随后使用 400 个脉冲进行读出。每个读出脉冲由一个与 A 跃迁共振的光学 π 脉冲以及随后一个荧光收集窗口组成。由于循环性有限，荧光计数率会随着读出脉冲数增加而衰减。由此测得循环性为 $C = \Gamma_A/\Gamma_D = 1030(10)$（图 S2a）。

为确立单光子发射，我们计算了强度自相关 $g^{(2)}(\tau)$，如图 S2b 所示。在

零偏移脉冲延迟下，我们观察到 $g^{(2)}(0) = 0.018(3)$，表明多光子发射事件受到强烈抑制，因此单光子发射具有很高的纯度。

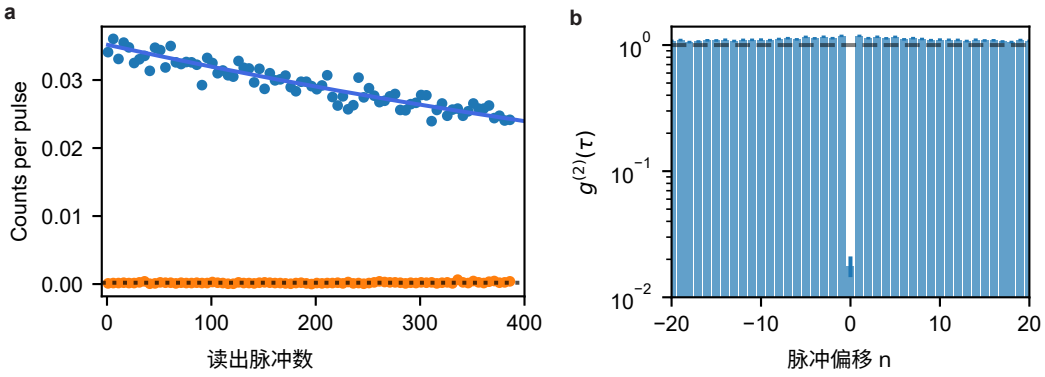


图 S2. **测量循环性**。**a**初始化至 $|\uparrow_g\rangle$ 后，光学抽运产生的 A 跃迁荧光计数率的衰减（蓝色）。计数率按 $e^{-n/C}$ 衰减，表明循环性为 $C = 1030(10)$。橙色曲线对应初始化至 $|\downarrow_g\rangle$ 后，使用相同读出脉冲序列得到的结果。**b** A 跃迁的强度自相关 $g^{(2)}(\tau)$，显示当 $g^{(2)}(0) = 0.018(3)$ 时，零延迟峰受到强烈抑制。

VI. 光子回波研究光学相干性

我们使用光子回波技术探测光学 A 跃迁的相干性。初始化自旋态后，我们采用由三个光脉冲 $\pi/2$ - π - $\pi/2$ 组成的激发序列，脉冲之间间隔等待时间 τ (总自由演化时间为 2τ)，随后设置荧光收集窗口。序列中间的重聚焦 π 脉冲消除了缓慢变化的非均匀退相干。对于每个演化时间，我们扫描最后一个 $\pi/2$ 脉冲的相位，并使用正弦函数拟合荧光强度随相位角的变化。拟合得到的振荡振幅与二能级相干性成正比。由此得到 Hahn 回波序列的相干时间为 $T_2 = 10.2\ \mu$s（图 S3a 中的蓝色数据点）。为进一步滤除更高频的噪声，我们使用 XY^N 动态去耦序列增加重聚焦脉冲的数量（见图 S3b），并使 $N = 32$ 的相干时间达到辐射限制值 $18\ \mu$s（见图 S3a 中的橙色数据点）。值得注意的是，在本实验中，发射寿命为 $T_1 = 9.1\ \mu$s，与正文所示通过时间分辨光致发光激发测得的 $7.4\ \mu$s 不同。本实验结果表明，缓慢的谱扩散是本系统退相干的主要来源。对于 Hahn 回波序列，测得的 T_2 时间约为寿命极限 $T_2/(2T_1) = 0.56$ 的一半。

VII. HOM拟合函数

本节推导用于拟合正文中 HOM 直方图的双光子干涉函数。具体而言，我们考虑两种退相位机制，并据此根据HOM实验测得的光子可见度，估算发射线宽可能的范围。最后，我们扩展该模型以模拟参考HOM测量：通过周期性改变两个干涉光子之一的相位，使这两个光子变得可区分。

为模拟 HOM零延迟时间峰的形状，我们沿用文献 [7] 中的推导。我们假设单光子的时空波函数具有指数形式：

$$\zeta(t) = H(t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{2T_1} - i[\omega(t)t + \phi(t)]\right), \tag{2}$$

其中，$H(t)$ 是 Heaviside 阶跃函数，T_1 是辐射寿命，$\omega(t)$ 是光子频率，$\phi(t)$ 是相位。在理想情况下，光子的频率和相位随时间保持恒定，因此光子相干性受寿命限制。随时间变化的频率和相位噪声会导致退相干。通常认为，这类扰动会在两个不同的时间尺度上引起相位和频率的随机游走，从而对应两种不同的物理描述。第一种情形是纯退相位，由快速频率跳变引起，并在一个时间尺度上逐渐累积相位

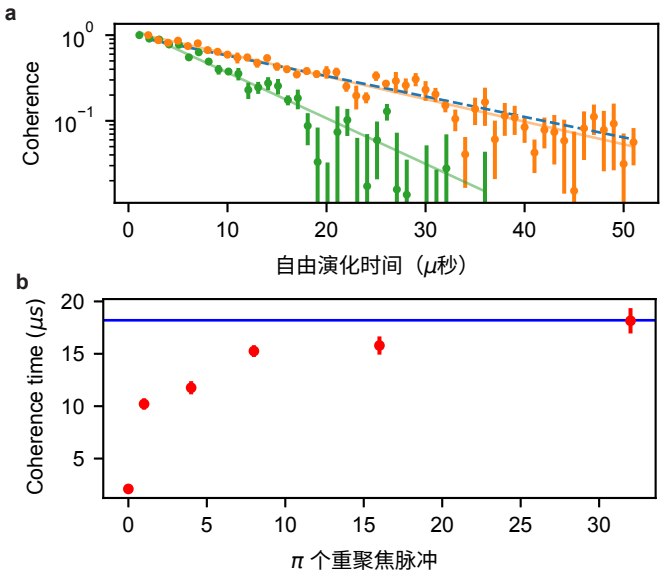


图 S3. $\mathbf{Er^{3+}}$**:CaWO**$_4$ 的光学相干性。**a** 光学 Hahn 回波测量（绿色）显示光学相干性为 $T_2 = 10.2$ μ 秒。应用 XY^{32} 动态去耦序列（橙色）后，光学相干性延长至辐射极限（蓝色虚线） $T_2 = 18$ μ秒；此时光学 $T_1 = 9.1(3)$ μ。**b** 光学相干性随 XY 动态去耦序列中重聚焦脉冲数量的变化（红色），并与寿命极限（蓝色）进行比较。

该时间尺度短于 T_1。第二种情形称为谱扩散，主要归因于时间尺度远长于 T_1 的缓慢频率漂移。值得注意的是，这种时间尺度的区分在一定程度上是人为的，因为已知不同噪声源具有连续的功率谱密度 [8]。尽管如此，我们仍进行这项分析，以研究极限情形。可以证明，对于通过不平衡马赫-曾德尔干涉仪、且延迟等于光子产生率的单光子，HOM 直方图的峰面积 A_n 将由下式给出： $A_{|i|\geq 2} = A$、 $A_1 = A(1-R^2)$、$A_{-1} = A(1-T^2)$ 和 $A_0 = A($ $R^2+T^2-2RTV_{\text{int}})$ [9]。这里， A 是泊松峰符合水平， R/T是输出马赫-曾德尔干涉仪分束器的反射/透射系数，而 V_{int} 是发射体可见度。在这种情况下，HOM 双光子干涉的符合概率函数可描述为

$$\begin{aligned} P(\tau) =& P_{\text{dc}} + A\sum_{k=2}^{N} e^{-\frac{|\tau \pm k t_{\text{rep}}|}{T_1}} + A(1-R^2)e^{-\frac{|\tau + t_{\text{rep}}|}{T_1}} + A(1-T^2)e^{-\frac{|\tau - t_{\text{rep}}|}{T_1}} \\ &+ Ae^{-\frac{|\tau|}{T_1}}(R^2+T^2-2RT\cdot F(\tau)), \end{aligned} \tag{3}$$

其中， P_{dc} 是与 SNSPD 暗计数和环境光计数相关的符合计数水平， t_{rep} 是脉冲重复周期。此外， $F(\tau)$ 是一个定义为 [7] 的积分

$$F(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_0 \cos\left[\Delta\omega(\tau, t_0)\tau + \Delta\phi(\tau, t_0)\right], \tag{4}$$

其中， $\Delta\phi(\tau, t_0)$ 是相位差， $\Delta\omega(\tau, t_0)$ 是两个干涉光子之间的频率差。若假设频率和相位涨落遵循高斯分布函数，则 $F(\tau)$ 可表示为 [7]

$$F(\tau) = \exp\left(-\frac{2|\tau|}{T_{\text{dep}}} - \sigma^2\tau^2\right), \tag{5}$$

其中 T_{dep} 为退相干时间 $1/T_{\text{dep}} = 1/T_2 - 1/(2T_1)$， σ 为与慢速谱扩散相关的非均匀线宽展宽。

首先，我们考虑快速谱扩散占主导的情况（洛伦兹展宽），此时

$$F_{\text{lor}}(\tau) = \exp\left(-\frac{2|\tau|}{T_{\text{dep}}}\right). \tag{6}$$

这使得可以评估 HOM 直方图的中心峰面积

$$A_0 = A\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left(R^2+T^2-2RTe^{-\frac{2|\tau|}{T_{\text{dep}}}}\right)e^{-\frac{|\tau|}{T_1}} = A\left[2T_1(R^2+T^2) - 4RT\frac{T_1 T_{\text{dep}}}{2T_1+T_{\text{dep}}}\right], \tag{7}$$

以及偏离中心的峰面积 $A_{|i|\geq 2}$

$$A_{|i|\geq 2} = A\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-\frac{|\tau|}{T_1}} = 2AT_1, \tag{8}$$

可见度为

$$V = 1 - \frac{2A_0}{A_{|i|\geq 2}} = 1 - 2\left(R^2+T^2\right) + 4RT\frac{T_{\rm dep}}{2T_1+T_{\rm dep}} = 1 - 2\left(R^2+T^2\right) + 4RT\frac{T_2}{2T_1}. \tag{9}$$

请注意，这一定义的可见度包含了马赫-曾德尔干涉仪的缺陷（分束器 $R:\ T$）以及发射光子的内禀不可区分性 $V_{\rm int} = T_2/(2T_1)$ 两方面的信息。在我们的实验中， $R:\ T = 0.43:0.57$ 是根据 HOM 直方图中 A_{-1} 与 A_1 峰面积之间的不平衡确定的（见正文图3b），这使可见度降低约 4%。通过评估 HOM实验中的积分计数 A_0 和 $A_{|n|\geq 2}$，扣除暗计数和环境光计数后，我们得到的可见度为 80%。这使我们能够估算 $V_{\rm int} = 0.84$，并进一步估算 $T_2 = 0.84\times 2T_1 = 15.3\ \mu$s。使用方程 (3) 和 (6) 以及 $T_2 = 15.3\ \mu$s，我们对正文中的 HOM 直方图进行建模（图 3b、d）。此外，利用这一模型，我们可以估算在随后 $100-200\ \mu$s 的时间尺度上发射线宽的界限

$$\nu_L = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_1 V_{\rm int}}, \tag{10}$$

这会产生 $\nu_L = 20.6$ 千赫的洛伦兹展宽。请注意，对于傅里叶极限光子，可得$\nu_{LF} = 1/(2\pi T_1) = 17.3$ 千赫。

在慢动力学主导退相干（高斯展宽）的情况下，函数 $F(\tau)$ 可简化为$F_{\rm gau}(\tau) = \exp\left(-\sigma^2\tau^2\right)$，因此

$$A_0 = A\left[2T_1(R^2+T^2) - 2RT\frac{\sqrt{\pi}e^{\frac{1}{4\sigma^2T_1^2}}\ \mathrm{erfc}\left(\frac{1}{2\sigma T_1}\right)}{\sigma}\right]. \tag{11}$$

由此得到的可见度为

$$V = 1 - 2\left(R^2+T^2\right) + 2RT\frac{\sqrt{\pi}e^{\frac{1}{4\sigma^2T_1^2}}\ \mathrm{erfc}\left(\frac{1}{2\sigma T_1}\right)}{\sigma T_1}, \tag{12}$$

其中发射体本征可见度为

$$V_{\rm int} = \frac{\sqrt{\pi}e^{\frac{1}{4\sigma^2T_1^2}}\ \mathrm{erfc}\left(\frac{1}{2\sigma T_1}\right)}{2\sigma T_1}. \tag{13}$$

使用 $V_{\rm int} = 0.84$，我们得到 σ 等于 0.039 MHz，这对应于 $\nu_G = 2\sqrt{2ln2}\sqrt{2}\sigma$ =21 千赫的高斯展宽。请注意，估算的 ν_G 与 17.3 千赫的傅里叶极限处于同一量级，因此最终的发射线型将由沃伊特轮廓描述，其总宽度为

$$\nu_V = \frac{0.535}{2\pi T_1} + \sqrt{\frac{0.217}{(2\pi T_1)^2} + \nu_G^2}, \tag{14}$$

相当于 31.4 千赫的线宽。这将发射线宽限定在 $20.6-31.4$ 千赫的范围内，对应的时间尺度为 175.2 μ秒。

接下来，我们考虑图3c中的参考HOM测量情况。通常，HOM实验中的可区分性是通过旋转其中一个光子的偏振来调节的。然而，我们的SNSPD探测效率强烈依赖于偏振，因此这类测量的结果难以解读。因此，我们改用人工光谱展宽使光子变得可区分：通过以大振幅快速调制其中一条干涉仪臂的光程来实现。具体而言，利用频率为 $\frac{\omega_m}{2\pi} = 43$ 千赫、振幅为$A_m = 0.75\pi$的三角波，对经过MZI较短臂的光子的相位进行调制。因此，相位差可以直接表示为

$$\Delta\phi(\tau, t_0) = \frac{2A_m}{\pi}\left[\arcsin\left(\sin\left(\omega_m(\tau+t_0)\right)\right) - \arcsin\left(\sin\left(\omega_m t_0\right)\right)\right]. \tag{15}$$

在这种情况下，我们可以假设HOM 零延迟峰面积主要由外部相位调制决定，因此可以省略 $\Delta\omega$ 项，而 $F(\tau)$将仅取决于 $\Delta\phi(t_0,\ \tau)$

$$F_{\mathrm{mod}}(\tau)=\int_{-\infty}^{\infty}dt_0\cos\left(\frac{2A_m}{\pi}\left[\arcsin\left(\sin\left(\omega_m(\tau+t_0)\right)\right)-\arcsin\left(\sin\left(\omega_m t_0\right)\right)\right]\right). \tag{16}$$

相位差随 τ 的周期性调制将转化为类量子拍信号，并在探测时间差为零处出现明显的凹陷。为拟合正文图 3c、d 中的 HOM 数据，我们对 $F_{\mathrm{mod}}(\tau)$进行了数值计算。对实验数据的最佳拟合对应的调制幅度为 $0.73(5)\pi$ ，其中调制频率固定为实验中采用的数值 43 千赫。

VIII. 磁矩张量的畸变

各个单个离子的磁矩在不同离子之间，以及相较于先前记录的基态 g-张量 [4]，都发生了显著变化。为探究这一现象，我们通过探测四条跃迁 A、 B、 C 和 D 的光学跃迁频率，在磁场强度为 50 高斯时对两个单个离子（不同于正文中研究的单个离子）在一系列磁场方向下的磁响应进行了完整表征，结果见表 S2。

表 S2. 对两个不同离子测得的单离子 g张量。由于 S_4 点群位置存在微小畸变，单离子磁矩不满足 $g_x=g_y=g_\perp$。我们指出，在本节及后续各节中，我们采用如下约定： z 轴沿晶体学 c 轴方向，这不同于正文中使用的坐标系。

	基态			激发态		
	g_x	g_y	g_z	g_x	g_y	g_z
离子 1	8.5	7.6	1.7	7.3	6.9	1.8
离子 2	8.6	7.9	2.5	7.6	6.9	2.3

为了深入理解 g张量的各向异性，我们使用有效晶场哈密顿量对 Er^{3+}:$CaWO_4$ 的离子内$4f$ 跃迁进行建模。完整的哈密顿量形式为

$$H=H_{\mathrm{FI}}+H_{\mathrm{CF}}+H_{\mathrm{Z}}, \tag{17}$$

其中， H_{FI} 对应于哈密顿量的自由离子分量， H_{CF} 描述价电子与基质材料之间的相互作用，而 H_{Z} 是塞曼哈密顿量。所用的自由离子哈密顿量为 [10]

$$H_{\mathrm{FI}}=E_{\mathrm{AVG}}+\sum_{1,2,3}F^k f_k+\zeta_{4f}A_{\mathrm{SO}}+\alpha L(L+1)+\beta G(G_2)+\gamma G(R_7)+\sum_{i=2,3,4,6,7,8}T^i t_i. \tag{18}$$

仅考虑最显著的贡献， E_{AVG} 描述球对称单电子分量，F^k 为斯莱特参数， f^k 表示具有角度依赖性的静电排斥， ζ_{4f} 是自旋轨道耦合项，而 A_{SO} 是自旋轨道耦合算符。其余贡献属于高阶项，详情请参阅文献 [11] 。为模拟 S_4 点群对称性的晶场贡献，采用了以下哈密顿量

$$H_{\mathrm{CF}}=B_0^2C_0^{(2)}+B_0^4C_0^{(4)}+B_0^6C_0^{(6)}+B_4^4(C_4^{(4)}+C_{-4}^{(4)})+B_4^6(C_4^{(6)}+C_{-4}^{(6)}), \tag{19}$$

其中，系数 B_q^k 为晶场参数， $C_q^{(k)}$为采用 Wybourne 归一化的球张量算符。需要指出的是，上述 B_q^k 均为实数，唯有 B_4^6是复数。利用对 $^4\mathrm{I}_{13/2}\rightarrow{}^4\mathrm{I}^{15/2}$ 跃迁进行的位点选择性荧光光谱测量数据，以及从文献 [4]中获得的高能跃迁重心（最高至 $^4\mathrm{S}^{3/2}$ ），对上述哈密顿量进行了拟合。此外，还优化了拟合，使其能够再现系综的 $^4\mathrm{I}^{15/2}\mathrm{Z}_1$ 和 $^4\mathrm{I}^{13/2}\mathrm{Y}_1$ g张量。

以通过上述方法获得的晶体场参数为起点，随后对离子 1 和离子 2 的 g 张量进行拟合，以确定每个离子所在的局部晶场环境。我们假设，S_4 点群对称性的扰动是由一个占主导地位的缺陷造成的，该缺陷可能源于衬底表面或某种形式的远程电荷补偿。因此，我们引入了一个相对于晶场量子化轴呈任意角度取向的轴向项 $\bar{B}_0^2$，并改变其大小以及

取向，以重现观测到的基态和激发态 g 张量。这一假设认为，缺陷产生的晶场势可以与名义晶场势 [12] 叠加。

对于离子 1，观测到的 g-张量可由一个大小为 $\bar{B}_0^2 = 9.3$ cm^{-1} 的轴向项重现；该项相对于量子化轴经过欧拉旋转，旋转角为 $\alpha = 90.4°$、$\beta = 265°$ 和 $\gamma = 0°$，并遵循 Messiah 的欧拉角约定 [13]。同样，离子 2 需要一个大小为 $\bar{B}_0^2 = 10.7$ cm^{-1} 的轴向项，该项相对于量子化轴经过欧拉旋转，旋转角为$\alpha = 270.2°$、$\beta = 98.0°$ 和 $\gamma = 0°$。值得注意的是，未受扰动的二阶晶场参数大小为 $B_0^2 = 578$ cm^{-1}，因此，对于这两个离子，观测到的二阶晶场势变化约占 $\sim 2\%$。与不包含任何扰动的晶场模型相比，在 $^4\mathrm{I}_{15/2}\mathrm{Z}_1$ 到 $^4\mathrm{I}_{13/2}\mathrm{Y}_1$ 跃迁中，这相当于离子 1 的频移为 3.5 吉赫，离子 2 的频移为 3.9 吉赫。该频移略大于、但与耦合至纳米光子器件的单个离子所观测到的非均匀线宽相当。因此，观测到的 g-值各向异性与离子附近存在少量应变相符，这可能是由于靠近表面或存在电荷补偿机制所致。

为了进行初始晶场哈密顿量拟合，我们利用高密度注入样品，通过光学光谱独立测量了 $^4\mathrm{I}_{15/2}\mathrm{Z}_1$ 和 $^4\mathrm{I}_{13/2}\mathrm{Y}_1$系综磁矩。由此，我们得到基态的 $g_\perp = 8.6$ 和 $g_\parallel = 1.4$ ，以及激发态的 $g_\perp = 7.6$ 和 $g_\parallel = 1.3$ 。拟合得到的基态 g值与通过电子自旋共振测得的文献值 [4]有所偏差；不过，由于样品空间内存在磁场梯度，这一偏差处于我们的矢量磁体校准不确定度范围内。我们指出，关于单个离子 g值各向异性机制的上述结论，并不取决于对体材料 Er^{3+}:CaWO_4 磁矩的精确假设。此外，在上述拟合中，我们施加了$g_x = g_y$这一约束；数据也与另一种拟合相符，在该拟合中，$g_x \neq g_y$ 达到 5% 的水平。这表明，所观察到的磁矩张量畸变可能也存在于系综平均中。

IX. T_1 对磁场的依赖关系

为理解观测到的自旋寿命，我们在第二个磁场强度$|B| = 950$ G下进行了寿命测量，得到 $T_1 = 0.393$ s。在低温下，拉曼过程和奥尔巴赫过程较慢，自旋弛豫速率由直接过程主导。相对于外加磁场 [14]，其函数形式如下：

$$T_1^{-1} = A_d \left(\frac{g\mu_B B}{h}\right)^5 \coth\left(\frac{g\mu_B B}{2k_b T}\right). \tag{20}$$

将上述方程拟合到观测到的自旋寿命数据（图 S4）后，得到直接过程常数 A_d =6.4(2) $\times 10^{-6}$ s^{-1} 吉赫$^{-5}$，其标度关系符合预期。此前已在低温下测量过 CaWO_4 的自旋 T_1 ，发现其零温外推寿命在频率为 7.881 GHz 时为 4.8 s [15]。这对应于 $A_d = 7.2 \times 10^{-6}$ s^{-1}GHz^{-5}，与我们的数值大致一致。

X. 自旋相干性建模

为了说明观测到的自旋相干性，我们考察 CaWO_4 基质晶体中 Er^{3+} 离子的磁环境，其中包括 ^{183}W核自旋浴和顺磁杂质。虽然顺磁杂质的浓度和动力学尚不清楚，但利用标准的 CCE（簇关联展开）技术 [16]，可以理解去耦序列下核自旋浴的动力学。首先，我们描述 Er^{3+} 自旋与核自旋浴的耦合，并解释在短时间内 Hahn 实验观测到的特征。随后，我们运用对核自旋浴的理解，求出 Hahn 和 Ramsey 实验的预期退相干速率，并发现这些速率无法解释两种实验中的观测结果。因此，我们推测存在相当浓度的顺磁杂质，并将在下一节讨论这一点。

为构建核自旋浴，我们生成核自旋的随机构型：令每个 W 原子以 14.3% 的概率为 ^{183}W 同位素（$I = 1/2$）。在电子自旋的世俗近似下，该浴可由 Er^{3+} 自旋旋转坐标系中的以下哈密顿量描述：

$$H = 2S_z \sum_i (A_{||}^{(i)} I_z^i + A_\perp^{(i)} I_x^i) + \sum_i \omega_{L,W} I_z^i + \sum_{i,j} H_{nn}^{(i,j)}, \tag{21}$$

其中 $I_{z/x}^i$ 是第 i^{th} 个自旋的核自旋算符，$A_{||}^{(i)}$ 和 $A_\perp^{(i)}$ 分别是平行和垂直超精细相互作用项，$\omega_{L,\ W}$ 是 W 核自旋的拉莫尔频率（在 $|B| = 600$ G 时为 107.7 千赫），$H_{nn}^{(i,j)}$是 W 核自旋之间的偶极相互作用哈密顿量。

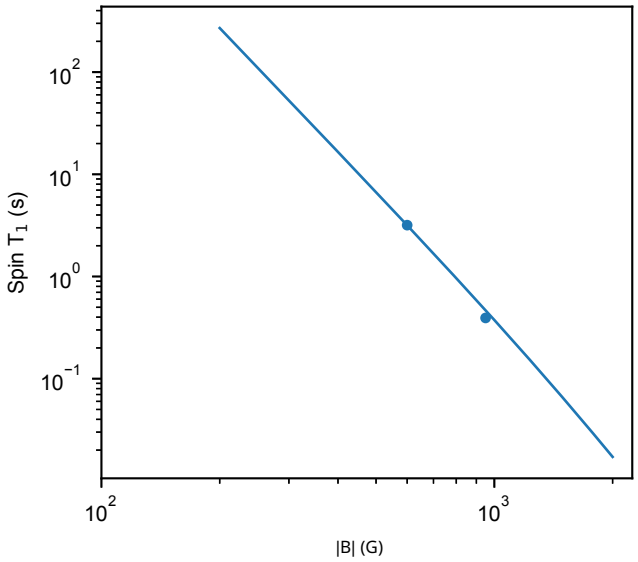


图 S4. **自旋寿命随磁场强度的变化**。实线为对式 (20) 的拟合，与自旋-晶格弛豫时间的预测一致。

这意味着，Er^{3+} 离子观测到的 ESEEM（电子自旋回波包络调制）特征可能存在显著差异，具体取决于附近是否存在 W 核自旋。我们在 Hahn 实验中观察到这些特征表现为相干性下降（图 4d）。与衰减包络不同，这些尖锐特征出现在特定的脉冲间隔处，表明与占据最近邻位置之一的 W 核自旋存在相干耦合。由于我们假设附近只有一个 W 核自旋，因此生成随机核自旋浴时，不允许前十个最近邻 W 位置中出现其他核自旋。我们通过最小化以下代价函数，求得强耦合 W 核自旋的超精细参数：

$$C(A_{||}, A_{\perp}) = \sum_k \sum_j (S_{\mathrm{sim},k}(\tau_j) - S_{\mathrm{exp}}(\tau_j))^2; \quad S_{\mathrm{sim},k}(\tau_j) = e^{-(2\tau_j/T_2)^n} \cdot S_{\mathrm{bath},k}(\tau_j) \cdot S(\tau_j, A_{||}, A_{\perp}). \tag{22}$$

此处，τ_j 为 Hahn 实验中采样的时间单位，$S_{\mathrm{sim},k}(\tau_j)$ 是 $\mathrm{k^{th}}$ 浴的模拟信号，$S_{\mathrm{exp}}(\tau_j)$ 是该实验中实验测得的对比度。$S_{\mathrm{sim},k}(\tau_j)$ 由以下三个因子的乘积计算得出：拉伸指数衰减，其衰减常数为图 4d 中使用的 $T_2 = 44\ \mu$s 和 $n = 1.4$；核自旋浴的 CCE 模拟 $S_{\mathrm{bath,k}}(\tau_j)$；以及与 Er 耦合的单个 W核自旋的模拟 $^{3+}$，$S(\tau_j, A_{||}, A_{\perp})$。$S_{\mathrm{sim},k}(\tau_j)$ 的形式可由一阶CCE展开加以说明，该展开未考虑浴中各组分之间的相互作用。假设包络 $e^{-(2\tau_j/T_2)^n}$ 来自一个独立于核自旋浴的源。

最小化得到超精细参数（$A_{||}, A_{\perp}$） $=$ (25.2, 31.7) 千赫。这些数值处于附近 W 核自旋预期相互作用强度的范围内。具体而言，对于给定的 W 核自旋坐标$\mathbf{r_W} = \pm\mathbf{a}/2 + \mathbf{c}/2$，其中$\mathbf{a} = a\hat{}x$ 和$\mathbf{c} = c\hat{}z$ 是 $CaWO_4$ 晶格矢量，在我们的磁场取向下，计算得到（$A_{||}, A_{\perp}$） $=$(15.5, 30.5) 千赫。差异可能源于磁场对准或 Er^{3+} 自旋 g 张量的不确定性，这可能导致第 VIII 节所述的旋转。

最后，忽略唯象衰减的贡献，我们模拟更长的时间延迟，以提取 Hahn 实验和 Ramsey 实验中 W浴限制的相干时间。对于 Hahn 实验，我们进行二阶CCE模拟，其中考虑了核自旋之间的偶极耦合。注意到 ESEEM 特征会如图 4d 所示持续存在，我们发现核自旋对之间的相互作用会产生一个在 22.6 ms 内衰减的包络（图 S5a）。我们还进行了 Ramsey 模拟，结果表明，W 自旋浴导致的预期 T_2^* 退相干约为 $4\ \mu$秒（图 S5b）。这两个相干时间均显著长于观测到的 T_2 和 T_2^*。我们将这一差异归因于顺磁杂质，并将在下一节探讨其预期浓度。

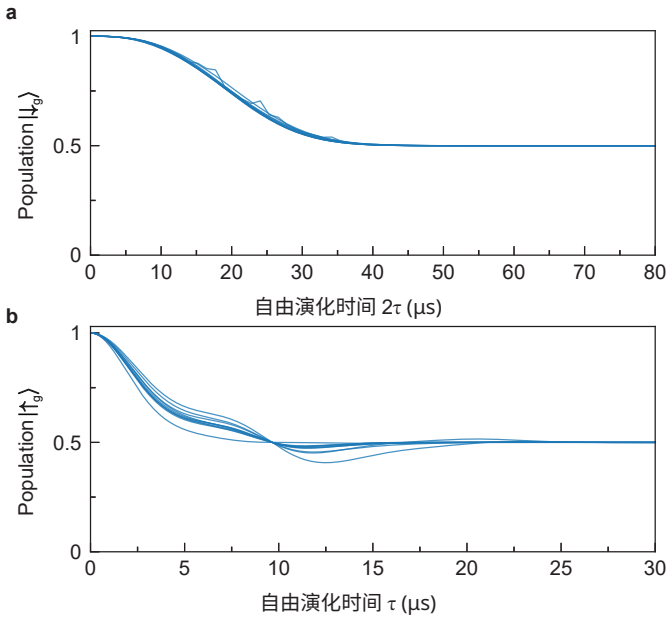


图 S5. **W 自旋浴限制的相干性**。**a** 对于 10 种随机 W 自旋浴构型，Hahn 实验的 CCE 模拟中的二阶贡献；其中假设最近的 W 核自旋位于 $\mathbf{r_W}$ 处。将每条曲线拟合为拉伸指数函数后，得到 $T_2 = 22.7(4)$ ms，且 $n = 2.7(1)$。请注意，这仅为包络；从一阶 CCE 模拟中得到的更快 ESEEM 特征仍然存在，如图 4d 所示。该模拟考虑了 Er^{3+} 自旋 11 nm 半径范围内的 W 核自旋。**b** 针对相同 W 自旋浴构型的 Ramsey 实验 CCE 模拟。将每条曲线拟合为高斯衰减后，得到 $T_2^* = 4.0(4)$ μs。两项模拟均在我们的实验磁场配置下进行。

XI. 顺磁杂质浓度估算 S

为了估算顺磁杂质的浓度，我们使用 Ramsey 实验探测 Er^{3+} 离子所经历的静态磁噪声。如前文所述，W浴限制的 T_2^*（图 S5b）显著长于测得的 247 纳秒T_2^*。这表明，测得的T_2^*受顺磁杂质限制。因此，我们可以利用测得的 T_2^* 粗略估算这些杂质的浓度。

不失一般性，我们可以假设，在世俗近似下，Er^{3+} 自旋与顺磁杂质之间的相互作用具有伊辛形式，从而禁止不守磁化强度的交换。在这些假设下，对于单一种类的杂质，我们可以写出关于 Er^{3+} 自旋和顺磁浴的哈密顿量，其参考系以 Er^{3+} 和杂质的频率旋转

$$H = S_z \sum_i J_I^{(i)} S_z^i + \sum_{i,j} J_I^{(i,j)} S_z^i S_z^j + J_{S,k}^{(i,j)} (S_x^i S_x^j + S_y^i S_y^j) + \sum_i \Delta_i S_z^i. \tag{23}$$

这里， $J_I^{(i)}$ 是 Er^{3+} 自旋与杂质之间的伊辛相互作用强度，而 $J_I^{(i,j)}$ 和 $J_S^{(i,j)}$ 分别是两个杂质之间的伊辛相互作用强度和对称相互作用强度， Δ_i 则是每个杂质进动频率的无序。尽管浴相互作用项和无序项对于去耦序列十分重要，但这些过程在 Ramsey 实验的时间尺度内没有贡献；该实验主要受第一项所表示的静态噪声支配。基于这一认识，给定浴的状态后，我们可以计算旋转坐标系中 Er^{3+} 自旋的净频率。在此计算中，我们将浴视为由 $S = 1/2$ 个电子组成，其中 $g = 2$ ，并用长度为 N的位串 k 表示其状态。接下来，我们可以写出由浴的状态 k 投影得到的哈密顿量

$$H_k = \langle k | S_z \sum_i J_I^{(i)} S_z^i | k \rangle = S_z \sum_i J_I^{(i)} \frac{(-1)^{k_i}}{2} = \omega_k S_z; \quad \omega_k = \sum_i \frac{(-1)^{k_i} J_I^{(i)}}{2}. \tag{24}$$

这里， ω_k 是浴的状态 k 下 Er^{3+} 自旋的进动频率。然后，我们可以计算 Ramsey

相干性为 $T_2^* = \pi/\Delta\omega$，其中 $\Delta\omega^2$ 是集合 $\{\omega_k\}$上的方差：

$$\begin{aligned}\Delta\omega^2 &= \frac{1}{2^N}\sum_k \omega_k^2 = \frac{1}{2^N}\sum_k\sum_i \left(\frac{(-1)^{k_i} J_I^{(i)}}{2}\right)^2 + \frac{1}{2^N}\sum_k\sum_{i<j}(-1)^{k_i+k_j} J_I^{(i)} J_I^{(j)} \\ &= \sum_i \left(\frac{J_I^{(i)}}{2}\right)^2,\end{aligned} \tag{25}$$

这里利用了分布以零为中心且求和顺序可以交换这一事实。我们发现，频率的标准差可以解释为伊辛相互作用强度向量的范数。

为了根据该表达式估计浓度，我们生成了 2000 组在不同浓度下随机分布的电子自旋浴实例，计算每种配置所产生的 T_2^*，并利用贝叶斯定理推断浓度 ρ 的概率密度 $P(\rho|T_2^*)$，其中已知观测值为 T_2^*

$$P(\rho|T_2^*) = \frac{P(T_2^*|\rho)}{\int_0^\infty P(T_2^*|\rho')d\rho'}. \tag{26}$$

此处， $P(T_2^*|\rho')$表示在浴浓度为 ρ时获得给定 T_2^*的概率。实际计算这一表达式时，我们针对每种浓度统计满足以下条件的实例数：其 T_2^* 值与观测值相差不超过 3 个标准差。我们分别对两种几何构型进行估算：一种是位于体材料中的电子自旋构成的三维几何，另一种是位于样品表面的自旋构成的二维几何，并假设其距表面 10 nm。以 70% 的置信度（图 S6），我们估算得到体材料和表面的浓度分别为 $1.6 - 5.7 \times 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ 和 $0.5 - 1.3\,\mathrm{nm}^{-2}$。由于这两种浓度都具有合理性，我们认为二者都可能发挥不可忽略的作用。我们无法计算这一顺磁杂质浓度对Hahn相干性的影响，因为这取决于顺磁杂质浴的动力学，而对此我们尚不甚了解。要进行这一计算，还需要了解杂质的种类、自旋寿命以及浴的无序等信息。

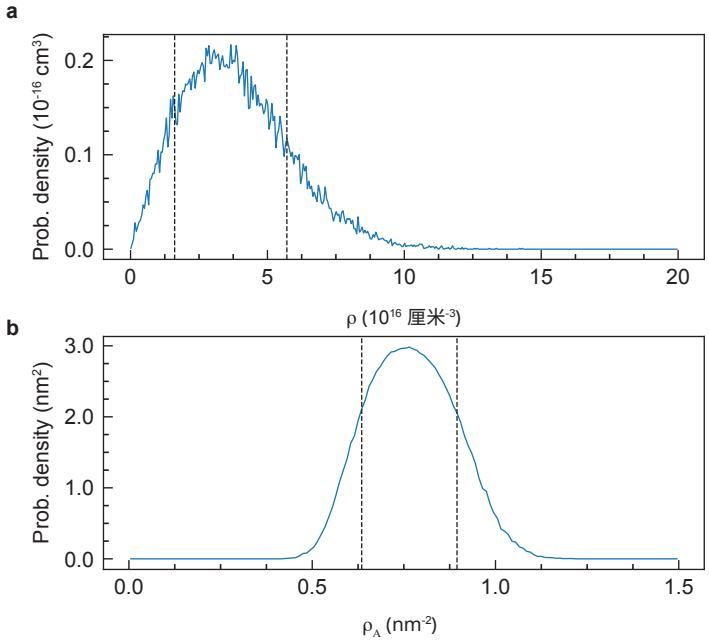


图 S6. **顺磁杂质浓度的概率密度**。**a** 假设杂质呈三维均匀分布，我们估计浴浓度在 1.6×10^{16} – 5.7×10^{16} cm^{-3} 范围内，置信度为 70%；最可能的浓度为 3.7×10^{16} cm^{-3}。**b** 假设杂质在晶体表面呈二维分布，且晶体位于距 Er^{3+} 自旋 10 nm 处，我们估计面浓度在 0.5 – 1.3 nm^{-2} 范围内，置信度为 70%；最可能的浓度为 0.77 nm^{-2}。虚线表示杂质浓度的置信区间。

* 这些作者对本研究的贡献相同。 † jdthompson@princeton.edu [1] Dibos, A. M., Raha, M., Phenicie, C. M. & Thompson, J. D. 电信波段单光子的原子源。《物理评论快报》120, 243601 (2018). [2] Ziegler, J. F., Ziegler, M. D. & Biersack, J. P. SRIM——离子在物质中的阻止与射程 (2010). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 268, 1818–1823 (2010). [3] Chen, S. 等. 用于寻址纳米光子学腔中固态自旋的微波-光学混合扫描探针。《Optics Express》29, 4902 (2021). [4] Enrique, B. G. CaWO4中Er^{3+} 的光学光谱和磁性 55, 2538 2549 1971 . 《化学物理杂志》– ( ). [5] Chen, S., Raha, M., Phenicie, C. M., Ourari, S. & Thompson, J. D. 衍射极限以下固态自旋的并行单次测量与相干控制。《Science》370, 592–595 (2020). [6] Raha, M. 等. 单个稀土离子量子比特的光学量子非破坏测量。《自然-通讯》11, 1605 (2020). [7] Kambs, B. & Becher, C. 远程固态光源中光子不可区分性的限制。《新物理学杂志》20, 115003 (2018). [8] Kuhlmann, A. V. 等. 来自单个量子点的变换极限单光子。《自然-通讯》6, 8204 (2015). [9] Loredo, J. C. 等. 固态单光子源的可扩展性能。《光学》3, 433 (2016). [10] Carnall, W. T., Goodman, G. L., Rajnak, K. & Rana, R. S. 掺杂于LaF3单晶中的镧系元素光谱的系统分析。《化学物理杂志》90, 3443–3457 (1989). [11] Wybourne, B. G. 稀土元素的光谱性质 (Interscience Publishers, 1965). [12] Newman, D. 镧系元素晶场理论。《物理学进展》20, 197–256 (1971). [13] Messiah, A. 量子力学 (Dover Publications, 1961). [14] Abragam, A. & Bleaney, B. 过渡离子的电子顺磁共振 (牛津大学出版社, 1970). [15] LeDantec, M. 等. 天然丰度晶体中铒离子的二十三毫秒电子自旋相干性。《科学进展》7, eabj9786 (2021). [16] Yang, W. & Liu, R.-B. 有限尺寸自旋浴中量子比特退相干的量子多体理论。II. 系综动力学。《Physical Review B》79, 115320 (2009).