Фурье-спектроскопия высокого разрешения кристаллов с ионами лантаноидов. Датчики температуры, магнитного поля, деформаций

© М.Н. Попова[1], М. Диаб[1,2], Б.З. Малкин[3]

[1] Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Москва, Россия
[2] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Московская обл., Россия
[3] Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

e-mail: popova@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 21.06.2026 г.
В окончательной редакции 21.06.2026 г.
Принята к публикации 28.06.2026 г.

Работа написана по материалам пленарного доклада на XIX Международном Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, легированных ионами редкоземельных и переходных металлов (IFS-2025). Она содержит краткий обзор недавних работ по исследованию спектров люминесценции кристаллов с редкоземельными ионами, выполненных в Институте спектроскопии РАН с использованием метода фурье-спектроскопии высокого разрешения. Исследования сверхтонкой структуры в спектрах люминесценции проводились в сотрудничестве с теоретиками из Казанского федерального университета. Обсуждаются возможные применения в сенсорике.

Ключевые слова: фурье-спектроскопия высокого разрешения, люминесцентная криотермометрия, магнитометрия, случайные деформации, кристаллы с ионами Er^{3+} или Ho^{3+}.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63926.34-26

Введение

Широкодиапазонная фурье-спектроскопия высокого разрешения — мощный метод исследования богатых узкими линиями протяженных спектров. Он применяется в атомной и молекулярной спектроскопии, а в ИСАН был впервые применен к твердотельным задачам, в частности, для исследования спектров кристаллов, активированных редкоземельными (РЗ) ионами и ионами переходных металлов. Обзор наших работ по этой теме, а также сведения по истории фурье-спектроскопии высокого разрешения в нашей стране и в ИСАН можно найти в обзорных публикациях [1–5].

Недавнее усовершенствование экспериментальной установки на базе фурье-спектрометра Bruker 125HR позволило нам регистрировать спектры не только поглощения и отражения, но и люминесценции в терагерцовом, инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах ($10-50\,000\,cm^{-1}$) в области температур 1.5 (откачка паров гелия)$-650\,K$ с разрешением до $0.0006\,cm^{-1}$ (18 MHz) [6]. Это открыло возможности исследований в области дистанционного люминесцентного мониторинга низких температур, магнитных полей, деформаций.

Люминесцентная термометрия — бурно развивающийся метод, характеризующийся возможностью дистанционного зондирования, высоким пространственным разрешением и возможностью проведения измерений в случаях, когда другие методы неприменимы (например, в агрессивных средах, для микро- и нанообъектов и для картирования температуры) [7–9]. Метод основан на измерении зависящих от температуры параметров люминесценции, таких как частота, интенсивность, ширина линии и время затухания, а также отношение интенсивностей двух полос или линий люминесценции (LIR — line intensity ratio) [7–11]. Используется люминесценция кристаллов и стекол с f- и d-ионами, полимеров, гибридных органо-неорганических материалов, квантовых точек в полупроводниках, центров окраски в алмазах. В настоящее время хорошо освоен температурный диапазон около комнатной температуры и выше, актуальный для таких областей, как биология и медицина, микро- и наноэлектроника, химические реакции, катализ [9–13]. По люминесцентным измерениям криогенных температур работ мало, хотя такие измерения востребованы в аэрокосмических исследованиях, современных квантовых технологиях, синхротронных кристаллографических исследованиях. При понижении температуры линии люминесценции сужаются, и для правильной регистрации спектра и, следовательно, правильного измерения температуры требуется аппаратура высокого разрешения. Высокое спектральное разрешение также дает возможность измерять малые изменения магнитного поля, детектировать деформации.

Метод больцмановской ратиометрической термометрии

В области низких температур мало меняются положения, ширины линий и времена затухания люминесценции, но могут существенно изменяться относительные интенсивности линий за счет перераспределения населенностей близких по энергии уровней. Поэтому наиболее адекватным методом для области низких температур является больцмановская ратиометрическая термометрия [10,14]. В этом случае выбираются уровни возбужденных состояний, разделенные по энергии интервалом $E_2 - E_1 = \Delta E$. Их равновесные населенности подчиняются распределению Больцмана

$$\frac{n_2(T)}{n_1(T)} = \frac{g_2}{g_1} e^{(-\Delta E/kT)}. \qquad (1)$$

Измеряют относительные интенсивности линий люминесценции с выбранных уровней:

$$LIR(T) = \frac{I_2(T)}{I_1(T)} = \frac{W_2 n_2(T)}{W_1 n_1(T)} = Ke^{(-\Delta E/kT)}. \qquad (2)$$

Здесь

$$K = \frac{g_2}{g_1}\frac{W_2}{W_1},$$

$\frac{W_2}{W_1}$ — отношение вероятностей переходов, не зависящее от температуры (что, вообще говоря, не всегда выполняется, как и распределение Больцмана [14]). Соответственно абсолютная тепловая чувствительность

$$S_a(T) = \frac{dLIR(T)}{dT} = K\frac{\Delta E}{kT^2}e^{-\Delta E/kT} \qquad (3)$$

имеет максимум при $T_m = \Delta E/2k$. Для сравнения термометров, основанных на различных принципах, используется относительная тепловая чувствительность

$$S_r(T) = \frac{1}{LIR}\frac{dLIR(T)}{dT} = \frac{S_a(T)}{LIR(T)} = K\frac{\Delta E}{kT^2}. \qquad (4)$$

В качестве больцмановских ратиометрических термометров наиболее привлекательными являются кристаллы, содержащие РЗ-ионы, принимая во внимание, что их энергетический спектр состоит из многих штарковских мультиплетов с различными энергетическими расстояниями как между мультиплетами, так и между штарковскими уровнями внутри мультиплетов. При измерении температур от комнатной и выше обычно используют характеристики интегральных полос люминесценции со штарковских мультиплетов ионов лантаноидов. Для больцмановской ратиометрической термометрии в этом случае в качестве интервала ΔE работает энергетическое расстояние между мультиплетами. Чем ниже измеряемые температуры (T_m), тем более близкие уровни, с которых регистрируются линии люминесценции, следует выбирать: $\Delta E \sim 2kT_m$. Для примера, при $T_m \sim 80$ K (жидкий азот) $\Delta E \sim 110\,\mathrm{cm}^{-1}$. Такие расстояния характерны для штарковских уровней внутри одного мультиплета, именно они могут быть использованы для измерения криогенных температур. Очевидно, что чем меньше ΔE, тем более высокое спектральное разрешение требуется для регистрации спектров.

Люминесцентная криотермометрия с использованием штарковских уровней ионов Er^{3+} и Ho^{3+}

Используя фурье-спектроскопию высокого разрешения, мы исследовали применимость для люминесцентной криотермометрии ряда кристаллов, активированных ионами эрбия и гольмия, а именно K_2YF_5:Er^{3+} [15], $LiYF_4$:Er^{3+} [16] и KY_3F_{10}:Ho^{3+} [17]. Выбор этих ионов обусловлен тем, что длины волн их инфракрасной люминесценции попадают в окна прозрачности оптических волокон. Такая ситуация благоприятна для дистанционного измерения температуры. Для иона Er^{3+} на переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (область около $1.55\,\mu$m) — это стандартное (C) телекоммуникационное окно („эрбиевое окно“). Для иона Ho^{3+} на переходах ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_6$ ($1.47\,\mu$m) и ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$ ($1.65\,\mu$m) — это коротковолновое (S) и сверхдлинноволновое (U) окна соответственно.

На рис. 1, *a* в качестве примера приведены две линии из области перехода ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_6$ в спектре фотолюминесценции (ФЛ) кристалла KY_3F_{10}:Ho^{3+} при нескольких температурах, начинающиеся со штарковских уровней, разделенных энергетическим интервалом $32.6\,\mathrm{cm}^{-1}$. Схема рис. 1, *b* поясняет идентификацию этих линий. На рис. 1, *c* показана зависимость отношения интегральных интенсивностей выбранных линий от температуры в сравнении с температурной зависимостью отношения населенностей начальных уровней переходов в предположении больцмановского распределения. Видно, что сравниваемые величины пропорциональны и, следовательно, выполняется условие применимости метода больцмановской ратиометрической термометрии. Из рис. 1, *d* видно, как меняются с температурой абсолютная S_a и относительная S_r чувствительности. S_a достигает максимума при $T_m = 23.5$ K, относительная чувствительность при этой температуре сравнительно [9] высока: $S_r(T_m) = 9.0\,\%\,\mathrm{K}^{-1}$. Точность измерения температуры около 0.15 K в интервале 15–45 K. Точность оценивалась как среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от больцмановской кривой:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(T_B - T_i)^2}{N}}. \qquad (5)$$

Более высокие температуры можно определить путем измерения ширины спектральных линий. На рис. 2 показана температурная зависимость полной ширины на половине максимума ($\Delta\nu$) линии $8598.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ (переход $\mathrm{D}({}^5I_6) \rightarrow 3({}^5I_8)$) — наиболее интенсивной линии в инфракрасном спектре кристалла KY_3F_{10}:Ho^{3+}. Ширина линии и ее первая производная по температуре, т.е.

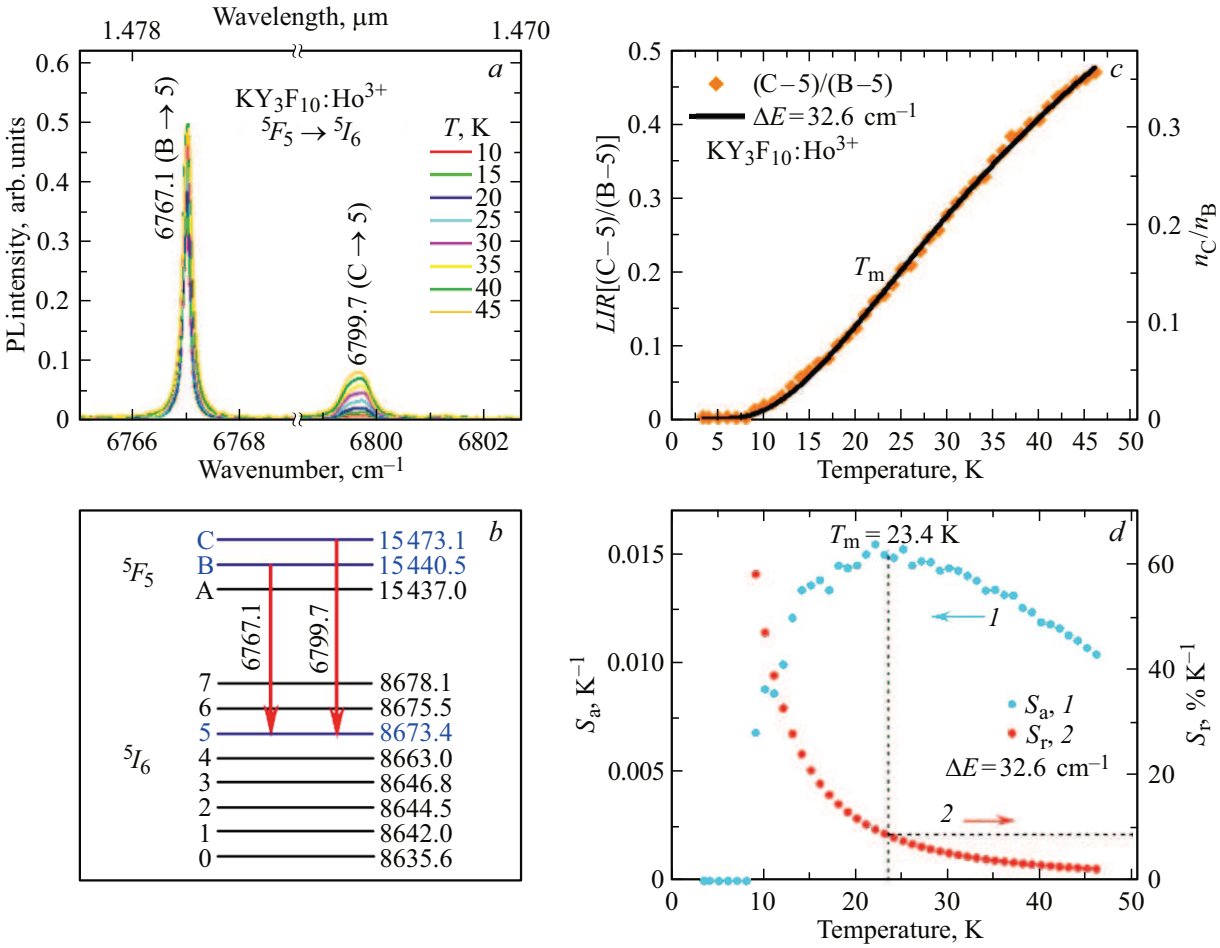


Рис. 1. *a* — спектр ФЛ кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%) в области перехода $^5F_5 \rightarrow {}^5I_6$ в ионе Ho^{3+} при нескольких температурах в диапазоне от 10 до 45 K, $\lambda_{ex} = 635$ nm; *b* — схема уровней, поясняющая идентификацию линий люминесценции; *c, d* — температурные зависимости (*c*) отношения *LIR* ($(C \rightarrow 5)/(B \rightarrow 5)$) интегральных интенсивностей линий люминесценции 6799.7 cm^{-1} (переход $C(^5F_5) \rightarrow 5(^5I_6)$) и 6767 cm^{-1} (переход $B(^5F_5) \rightarrow 5(^5I_6)$) (оранжевые символы) и отношения населенностей n_C/n_B уровней C и B, разделенных интервалом 32.6 cm^{-1}, в предположении больцмановского распределения (сплошная черная линия); температурные зависимости (*d*) абсолютной S_a (*1*, синие символы) и относительной S_r (*2*, красные символы) чувствительностей.

абсолютная чувствительность $S_a(T) = \frac{d\Delta\nu(T)}{dT}$, увеличиваются с ростом температуры, в то время как относительная чувствительность имеет максимум при 70 K (рис. 2, *a* и *b*). Экспериментальная зависимость, показанная на рис. 2, *a*, может быть использована в качестве калибровочной кривой для определения температуры.

Таким образом, люминесцентная криотермометрия с помощью кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$, основанная на измерении двух параметров люминесценции — отношения интенсивностей двух линий и ширины линии, позволяет работать в широком температурном диапазоне (15–180 K). Эффективные двухпараметрические криотермометры были предложены также на базе других фторидных кристаллов: $K_2YF_5:Er^{3+}$ [15] и $LiYF_4:Er^{3+}$ [16]. Для фторидных кристаллов характерно малое неоднородное уширение спектральных линий РЗ-ионов, что создает предпосылки для измерения низких температур. В таблице приведены некоторые характеристики построенных криотермометров.

Сверхтонкая структура — регистрация очень низких температур

Мы предложили использовать сверхтонкую структуру (СТС) спектральных линий иона Ho^{3+} в кристалле для измерения сверхнизких температур. Мы реализуем эту стратегию на примере низкотемпературной ФЛ кристалла $^7LiYF_4:Ho^{3+}$. СТС энергетических уровней возникает из взаимодействия электронов с магнитным и электрическим квадрупольными моментами ядра, причем доминирующим является магнитное сверхтонкое взаимодействие. Единственный изотоп гольмия ^{165}Ho имеет большой ядерный спиновый момент $I = 7/2$, который в сочетании с большой сверхтонкой постоянной

Термометрические характеристики люминесцентных термометров на основе фторидных кристаллов, легированных ионами Ho^{3+} или Er^{3+}. T_m соответствует $(S_a)_{max}$ в случае *LIR* и $(S_r)_{max}$ в случае $\Delta\nu$. δT — точность определения температуры

Кристалл	Оптический параметр	λ, μm	T_m, K	$S_r(T_m)$ (% K^{-1})	δT, K
$KY_3F_{10}:Ho^{3+}$	*LIR* [C-5 / B-5]	1.47	23.5	9.0	0.15
	$\Delta\nu$[D-3 (8598.8 cm^{-1})]	1.16	70	1.8	
			180	1.3	0.10
$K_2YF_5:Er^{3+}$	*LIR* [B-5 / A-5]	1.557	22.4	8.0	0.15
	$\Delta\nu$[A-1 (6500 cm^{-1})]	1.538	35	3.0	
			90	2.0	0.1
	LIR [D-5 / B-5]	0.985	41.0	5.0	0.9
	LIR [D-5 / A-5]	0.985	60.4	3.2	0.55
$LiYF_4:Er^{3+}$	*LIR* [B-3 / A-3]	1.543	2.88	70	0.15
	LIR [C-2 / B-2]	1.531	28.8	6.9	0.2
	$\Delta\nu$ [B-2 (6510 cm^{-1})]	1.536	17	1.6	
			30	3.1	
			190	1.6	0.05
	LIR [B-3/A-3]	0.983	10.8	18.5	0.5

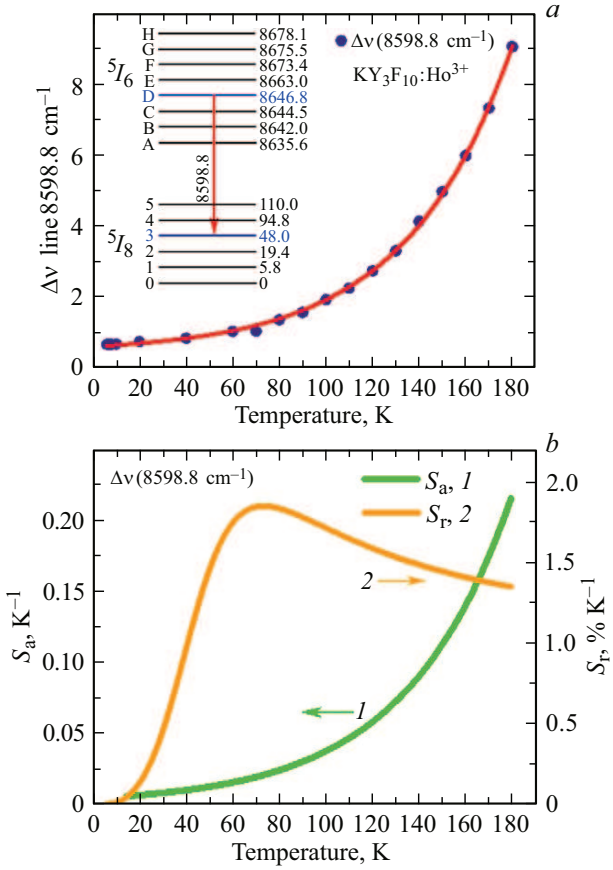


Рис. 2. Температурные зависимости *a* — полуширины $\Delta\nu$ линии люминесценции 8598.8 cm^{-1} кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%) (переход $D(^5I_6) \rightarrow 3(^5I_8)$), $\lambda_{ex} = 635$ nm (символы — эксперимент, красная линия — ориентир для глаза), *b* — абсолютной S_a (зеленая кривая *1*) и относительной S_r (оранжевая кривая *2*) чувствительностей.

обеспечивает наиболее протяженную СТС, состоящую из восьми компонент (в случае иона Ho^{3+}, находящегося в достаточно симметричной позиции в кристалле). Высокая точность измерения может быть достигнута за счет использования всех компонент СТС.

СТС в спектрах поглощения [18–22] и люминесценции [6] кристаллов $LiYF_4:Ho^{3+}$ хорошо изучена. Эти кристаллы имеют структуру шеелита. Ионы Ho^{3+} замещают ионы Y^{3+} в позициях симметрии S_4. Волновые функции штарковских электронных уровней гольмия преобразуются в соответствии с одномерными неприводимыми представлениями Γ_1 и Γ_2 и двумерным неприводимым представлением Γ_{34}. Магнитное сверхтонкое взаимодействие расщепляет уровни Γ_{34} на восемь эквидистантных двукратно вырожденных электронно-ядерных подуровней. Состояния $|\Gamma_3, m\rangle$ и $|\Gamma_4, -m\rangle$ имеют одинаковую энергию (здесь m — компонента ядерного момента **I** вдоль кристаллографической оси **c**, $-7/2 \le m \le 7/2$ [18,21]). Для невырожденных электронных состояний Γ_1 и Γ_2 магнитная СТС запрещена в первом приближении. Электрические квадрупольное и псевдоквадрупольное (магнитное дипольное во втором приближении) сверхтонкие взаимодействия расщепляют синглеты Γ_1 и Γ_2 на четыре неэквидистантных сверхтонких подуровня и приводят к неэквидистантности компонент уровней Γ_{34} [19]. Моноизотопный кристалл $^7LiYF_4:Ho^{3+}$ предпочтителен для целей сенсорики, поскольку его спектры свободны от дополнительной тонкой структуры внутри СТС, вызванной изотопическим беспорядком в литиевой подрешетке [22].

При измерении низких температур важно принять меры для исключения дополнительного нагревания образца светом лазера, возбуждающего люминесценцию. Кристалл $^7LiYF_4:Ho^{3+}$ охлаждался в криостате с замкнутым гелиевым циклом Sumitomo RP-082E2S. Для возбуждения люминесценции использовали многомодовый диодный лазер с температурно-регулируемой длиной волны 635 ± 10 nm, подстраиваемой под переход $^5I_8(0) \rightarrow {}^5F_5$ (15667 cm^{-1}). Для снижения тепловой на-

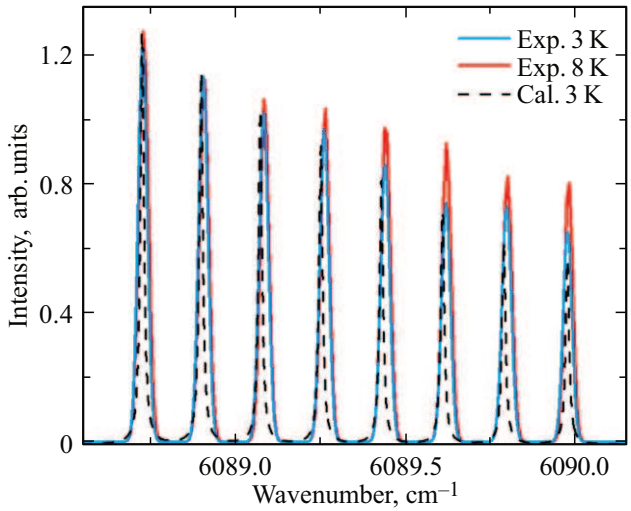


Рис. 3. Экспериментальные при $T = 3$ K (синяя линия) и $T = 8$ K (красная линия) и расчетный для $T = 3$ K (черная штриховая линия) спектры ФЛ кристалла ^{7}LiYF$_4$:Ho^{3+} (0.1 at.%) в области линии со сверхтонкой структурой А-1 ($^5I_5\Gamma_{34}$, 11241.6 cm^{-1} $\rightarrow$ $^5I_7\Gamma_2$, 5152.3 cm^{-1}). $\lambda_{ex} = 638$ nm, разрешение 0.02 cm^{-1}.

грузки на образец были приняты дополнительные меры, а именно: использовались фильтры для ослабления возбуждающего излучения, был установлен двойной полированный холодный экран с небольшими отверстиями для ввода и вывода излучения. Образец приклеивали серебряной пастой к медному пальцу криостата и дополнительно плотно обматывали листом металлического индия. Температуру измеряли с помощью калиброванного диодного датчика температуры LakeShore DT-670, установленного в непосредственной близости от образца, и контролировали и регистрировали с помощью ПИД-регулятора температуры LakeShore Model 335. Контроль температуры осуществлялся с точностью ± 0.05 K.

На рис. 3 показана линия со сверхтонкой структурой в спектре ФЛ кристалла ^{7}LiYF$_4$:Ho^{3+} при двух температурах, соответствующая переходу с нижнего дублетного штарковского уровня мультиплета $^5I_5$ на синглетный уровень мультиплета $^5I_7$. Видно, что от температуры зависят относительные интенсивности сверхтонких компонент. Эта зависимость определяется больцмановским распределением населенностей сверхтонких подуровней начального уровня Γ_{34} люминесцентного перехода. Однако следует учитывать, что сверхтонкое взаимодействие смешивает волновые функции сверхтонких подуровней уровня Γ_{34} с волновыми функциями близких соседних уровней. Надо отметить, что, в то время как энергетическая структура наблюдаемых спектров была хорошо воспроизведена моделированием на основе расчетов по теории кристаллического поля [18,19,21], распределение интенсивности сверхтонких компонент до сих пор не изучалось. Результаты расчета показаны на рис. 3 штриховой линией [23].

Анализ рассчитанных спектров показал, что температурно-зависимые интенсивности $I(\nu_j)$ сверхтонких компонент в пределах СТС линии с частотой около 6089 cm^{-1} (рис. 3) могут быть хорошо аппроксимированы следующим эмпирическим выражением:

$$I(\nu_j, T) = I_1 \exp[-b(\nu_j - \nu_1)],$$

$$b = a + 1/kT, \quad j = 1, 2, \ldots, 8, \qquad (6)$$

где I_1 — интенсивность первой (самой низкочастотной) сверхтонкой компоненты, ν_j — частота j-й сверхтонкой компоненты, а $a = 0.18$ cm учитывает примесь волновых функций ближайших штарковских уровней, вызванную сверхтонким взаимодействием. Из соотношения (6) следует линейная зависимость в логарифмическом масштабе:

$$\ln I(\nu_j, T) = \ln I_1 - b(\nu_j - \nu_1), \quad j = 1, 2, \ldots, 8. \qquad (7)$$

На рис. 4 такое приближение вычисленных интенсивностей показано для температуры 5 K.

Мы предлагаем найти значение b из приближения измеренных интенсивностей сверхтонких компонент по формуле (7) с использованием метода наименьших квадратов и вычислить значение температуры как $T = 1/(b - a)k$. В этом методе абсолютная термическая чувствительность

$$S_a(T) = \left|\frac{d[b(T)]}{dT}\right| = \frac{1}{kT^2} \qquad (8)$$

быстро возрастает при приближении T к нулю. Относительная чувствительность ведет себя как $1/T$ при $T \rightarrow 0$ и как $1/akT^2$ при $T \rightarrow \infty$.

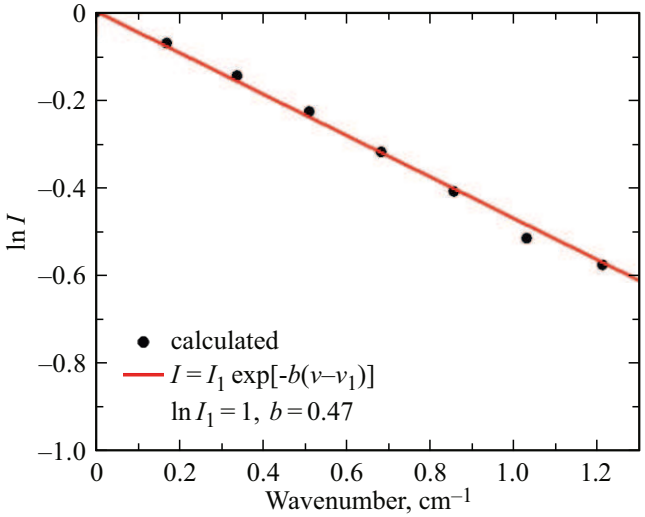


Рис. 4. Аппроксимация формулой (7) (красная прямая линия) рассчитанных интенсивностей (черные точки) сверхтонких компонент в пределах СТС линии А-1 около 6089 cm^{-1} ($^5I_5\Gamma_{34}$, 11241.6 cm^{-1} $\rightarrow$ $^5I_7\Gamma_2$, 5152.3 cm^{-1}) в спектрах ФЛ ^{7}LiYF$_4$:Ho^{3+} (0.1 at.%) при $T = 5$ K.

Далее мы экспериментально проверяем теоретическое значение величины a, ответственной за различные вероятности радиационных переходов из разных сверхтонких компонент начального уровня $^5I_5\Gamma_{34}$, 11241.6 cm^{-1} рассматриваемого перехода. Для этого мы анализируем спектры при достаточно высоких температурах ($T = 8, 9, 10, 11, 12, 13$ и 14 K), чтобы исключить возможное нагревание образца лазерным излучением, используемым для возбуждения ФЛ. Сверхтонкие компоненты в спектрах аппроксимировались гауссовыми функциями с одинаковой шириной для всех компонент. Максимумы этих гауссовых функций принимались за экспериментальные значения $I(\nu_j, T)$. Применяя формулу (7) и используя номинальные значения температур, мы получили значение $a = (0.169 \pm 0.001)$ cm.

На рис. 5 показаны экспериментально найденные интенсивности сверхтонких компонент линии 6089 cm^{-1} в спектре ФЛ кристалла $^7LiYF_4$:Ho^{3+} (0.1 at.%) при номинальной температуре 3 K (рис. 3) и аппроксимация этих восьми экспериментальных точек прямой линией (7) с использованием метода наименьших квадратов. Полученное значение наклона прямой линии $b = 0.56 \pm 0.02$ дает температуру $T = 3.7 \pm 0.2$ K.

Разница между определенной таким образом температурой и номинальной, скорее всего, вызвана нагревом образца падающим лазерным излучением. Требуется дальнейшая работа по подбору подходящей длины волны возбуждающего излучения. Что касается точности измерения температуры, ее можно оценить с помощью соотношения (8) как $\Delta T_1/\Delta T_2 = (T_1/T_2)^2$ при условии, что Δb не зависит от температуры. Например, если $\Delta T = \pm 0.2$ K при $T = 3$ K, то разумно ожидать $\Delta T = \pm 0.02$ K при $T = 1$ K.

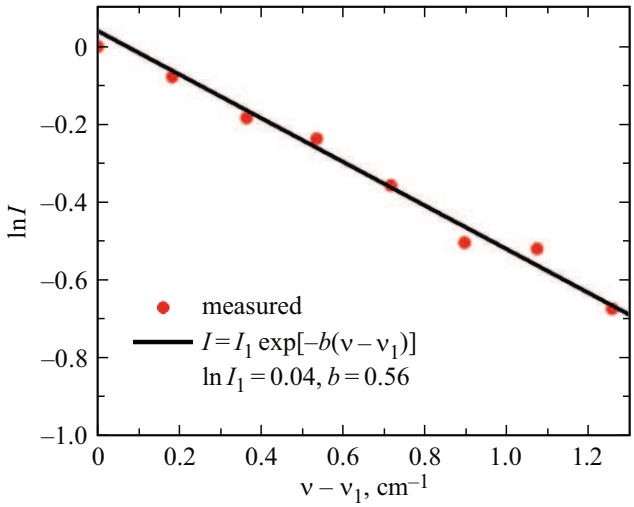


Рис. 5. Аппроксимация формулой (7) (черная прямая линия) измеренных интенсивностей (красные точки) сверхтонких компонент в пределах СТС линии A-1 около 6089 cm^{-1} ($^5I_5\Gamma_{34}$, 11241.6 cm^{-1} → $^5I_7\Gamma_2$, 5152.3 cm^{-1}) в спектре ФЛ $^7LiYF_4$:Ho^{3+} (0.1 at.%) при номинальной температуре 3 K. $\lambda_{ex} = 638$ nm.

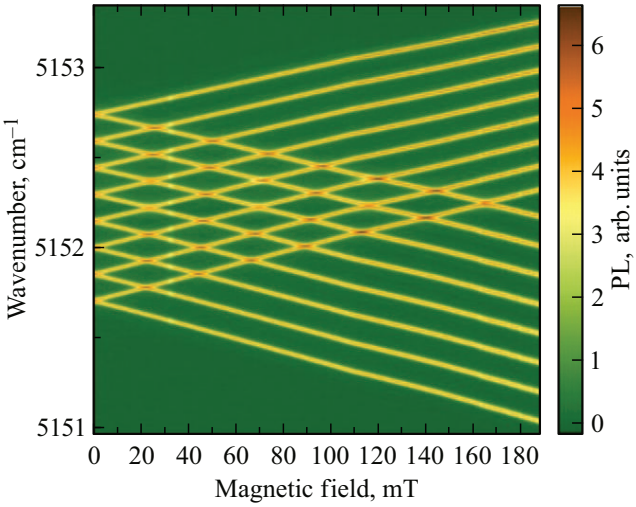


Рис. 6. Карта интенсивности люминесценции в области перехода $^5I_7\Gamma_2(5152.3) \rightarrow {}^5I_8\Gamma_{34}(0)$ в кристалле $^7LiYF_4$:Ho^{3+} (0.1 at.%), помещенном в магнитное поле $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. $T = 10$ K, $\lambda_{ex} = 638.3$ nm. Спектральное разрешение 0.01 cm^{-1}.

Люминесцентные сенсоры магнитного поля и деформаций на основе кристаллов с ионами Ho^{3+}

A. Детектирование магнитного поля

Штарковские уровни ионов Ho^{3+} во многих кристаллах характеризуются хорошо разрешенной СТС и большими значениями g-фактора [6,18,24], что создает предпосылки для создания чувствительных люминесцентных датчиков магнитного поля. На рис. 6 показана линия ФЛ кристалла $^7LiYF_4$:Ho^{3+} (0.1 at.%) в магнитном поле, параллельном оси **c** кристалла, соответствующая переходу с нижнего синглетного уровня штарковского мультиплета $^5I_7$ на основной дублет Γ_{34}. Наблюдаемая СТС отражает СТС основного состояния, имеющего большой g-фактор, $g_{\parallel} = 13.0$ ($g_{\perp} = 0$ для некрамерсовских дублетов) [18]. Расщепление дублета Δ в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ задается формулой

$$\Delta = \mu_B g_{\parallel} B, \qquad (9)$$

где $\mu_B = 0.4669\ cm^{-1}T^{-1}$ — магнетон Бора. Используем эту формулу для оценки точности определения величины B по спектрам ФЛ. Положение спектральной линии известной формы можно определить с точностью $\delta\sigma$, равной одной десятой от полуширины аппаратной функции прибора [25] (в фурье-спектроскопии, где шкала волновых чисел по всей спектральной области устанавливается стабилизированным гелий-неоновым лазером, это также точность абсолютной шкалы волновых чисел [26]). В качестве спектрального разрешения обычно указывают величину $1/2L$, где L — максимальное смещение подвижного зеркала в интерферометре

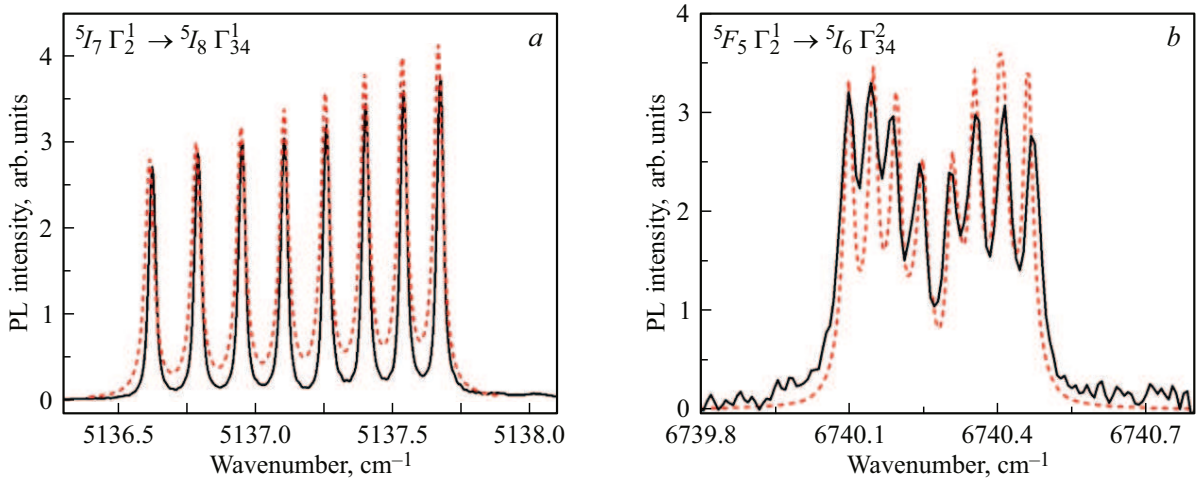


Рис. 7. Измеренные (сплошные черные линии) и смоделированные (штриховые красные линии) огибающие спектральных линий с СТС в спектре ФЛ кристалла $CaWO_4$:Ho^{3+} (0.01 at.%) в нулевом магнитном поле ($T = 15$ K, $\lambda_{ex} = 641.6$ nm) для переходов $^5I_7\Gamma_2(5137.2) \rightarrow {}^5I_8\Gamma_{34}\,(0)$ (*a*) и $^5F_5\Gamma_2(15410.1) \rightarrow {}^5I_6\Gamma_{34}\,(8669.8)$ (*b*).

Майкельсона фурье-спектрометра. Эта величина равна расстоянию между первыми нулями аппаратной функции фурье-спектрометра вида $f_L(\sigma) = \frac{\sin x}{x}$, $x = 4\pi L\sigma$ (без аподизации, σ — волновое число). Полуширина аппаратной функции — $0.6/2L$. В нашем случае (рис. 6) $1/2L = 0.01\,\text{cm}^{-1}$, и для оценки точности определения положения линии получаем $\delta\sigma = 6 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}^{-1}$. Считая $\delta\Delta = 2\delta\sigma$ и используя соотношение (9), получаем оценку точности определения величины магнитного поля $\delta B \approx 0.2$ mT.

Соотношение (9) может не выполняться из-за взаимодействия между близкими штарковскими уровнями. В этом случае следует использовать калибровочную кривую $\sigma(B)$. Установив три кристалла $LiYF_4$:Ho с взаимно перпендикулярными осями c, можно определить направление магнитного поля. Следует отметить, что для создания практичного и удобного датчика требуется дополнительная работа. Фурье-спектрометр высокого разрешения, являющийся единственным спектральным прибором, способным предоставлять информацию о СТС в широком спектральном диапазоне, представляет собой громоздкое и очень дорогое устройство. Возможным решением проблемы является выделение желаемой спектральной линии с помощью интерференционного фильтра и использование интерферометра Фабри-Перо. Чтобы избежать наложения интерференционных порядков, свободный спектральный диапазон должен составлять $2\,\text{cm}^{-1}$, что диктует расстояние между зеркалами Фабри-Перо 2.5 mm. Для получения разрешения около $0.01\,\text{cm}^{-1}$ в этом случае необходимо иметь добротность около 200. Добротность зависит от коэффициента отражения зеркал и качества их поверхности. В настоящее время компании предлагают интерферометры Фабри-Перо с добротностью до 1500 в широком спектральном диапазоне [27].

Б. Проявления случайных деформаций решетки в спектрах $CaWO_4$:Ho^{3+} со сверхтонкой структурой

Для линий со сверхтонкой структурой деформационное расщепление, вызванное взаимодействием вырожденных электронных уровней со случайными деформациями кристаллической решетки, проявляется в увеличении центрального интервала СТС. В спектрах поглощения $CaWO_4$:Ho^{3+} деформационное расщепление отсутствовало при концентрации гольмия менее 0.5 at.% [28]. В спектре люминесценции кристалла $CaWO_4$:Ho^{3+} (0.01 at.%) мы также не наблюдали признаков деформационного расщепления для линий, соответствующих переходам на уровни основного штарковского мультиплета $^5I_8$. Одна из таких линий показана на рис. 7, *a*.

В спектрах люминесценции наблюдаются переходы между возбужденными мультиплетами, которых нет в спектрах поглощения. В спектре люминесценции $CaWO_4$:Ho^{3+} (0.01 at.%) мы обнаружили выраженное увеличение центрального интервала СТС для линии $6740.3\,\text{cm}^{-1}$, принадлежащей спектральному мультиплету $^5F_5 \rightarrow {}^5I_6$ [24] (рис. 7, *b*). Было проведено моделирование спектров на основании расчетов по теории кристаллического поля и с учетом сверхтонкого и электрон-деформационного взаимодействий [24]. Вычисленные спектральные контуры показаны красной штриховой линией на рис. 7. Линия люминесценции $6740.3\,\text{cm}^{-1}$ (1.48 μm), попадающая в окно прозрачности S-диапазона оптических волокон, может служить чувствительным индикатором внутренних напряжений кристаллической решетки для контроля качества кристалла.

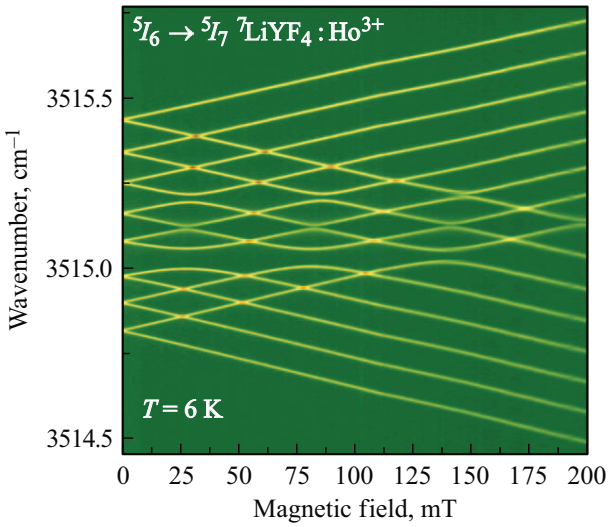


Рис. 8. Карта интенсивности люминесценции в области перехода $^5I_6\Gamma_2(8670.9) \rightarrow {}^5I_7\Gamma_{34}\,(5155.75)$ в кристалле $^7LiYF_4$:Ho^{3+} (0.1 at.%), помещенном в магнитное поле $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. $T = 6$ K, $\lambda_{ex} = 638.3$ nm. Спектральное разрешение 0.01 cm^{-1}. Хорошо видны антипересечения сверхтонких уровней.

B. Случайные деформации и антипересечения уровней в магнитном поле

Антипересечения уровней — это явление, когда два собственных значения гамильтониана, зависящие от непрерывного действительного параметра (например, напряженности магнитного поля), не могут стать равными по значению („пересечение“). Антипересечения индуцируются различными взаимодействиями и проявляются в виде щели в спектре возбуждений системы. Мы впервые наблюдали антипересечения сверхтонких уровней в оптических спектрах поглощения [29] и люминесценции [6] кристалла. Сверхтонкое взаимодействие во втором порядке вызывает антипересечения сверхтонких уровней с $\Delta m = 2$. Щели на этих антипересечениях хорошо видны на рис. 8, где показана линия в спектре люминесценции кристалла $^7LiYF_4$:Ho^{3+} (0.1 at.%) в магнитном поле, соответствующая переходу $^5I_6\Gamma_2\,(8670.9\,\text{cm}^{-1}) \rightarrow {}^5I_7\Gamma_{34}\,(5155.75\,\text{cm}^{-1})$. В области этих антипересечений частота слабо зависит от магнитного поля, а волновые функции представляют собой линейные комбинации с равными весами волновых функций пересекающихся уровней. Это обстоятельство используется в устройствах квантовой памяти.

Антипересечения с $\Delta m = 0$ имеют другую природу: они обусловлены электрон-деформационным взаимодействием и могут служить чувствительным индикатором внутренних случайных напряжений, вызванных дефектами в кристалле.

На рис. 9, *a* показан спектр рис. 8 при магнитном поле, соответствующем третьему антипересечению. Центральная линия, соответствующая антипересечению $\Delta m = 0$, имеет специфическую форму с резким провалом в

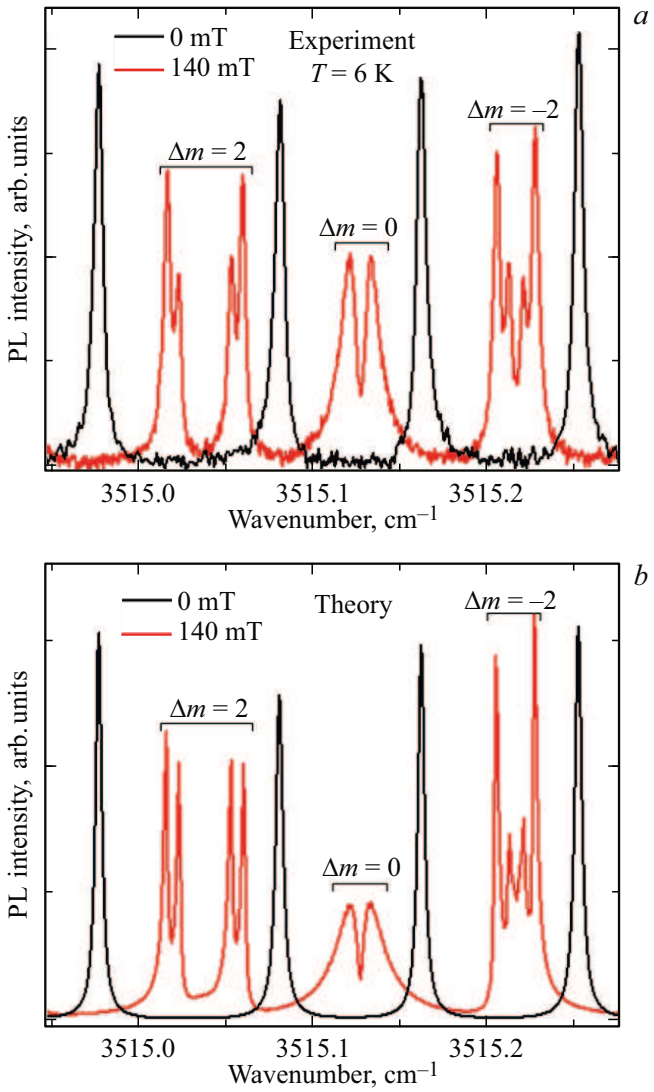


Рис. 9. Экспериментальный (*a*) и смоделированный (*b*) фрагменты спектра, соответствующий переходу $^5I_6\Gamma_2\,(8670.9) \rightarrow {}^5I_7\Gamma_{34}\,(5155.75)$ в кристалле $^7LiYF_4$:Ho^{3+} (0.1 at.%) в нулевом магнитном поле (черным цветом) и в поле 140 mT (красным цветом).

центре и пологими крыльями. Ранее такая форма линии наблюдалась для электронных переходов между синглетным и дублетным штарковскими уровнями в спектрах $LiYF_4$:Tm^{3+} [30], Cs_2NaYF_6:Yb^{3+} [31] и ABO_4:Tm^{3+} (A = Y, Lu; B = P, V) [32], и было показано, что она является результатом случайных деформаций решетки [30–32]. Была развита теория, позволяющая получить информацию о дефектах решетки из анализа формы линии [32]. На рис. 9, *b* — спектр, смоделированный на основе этой теории [6]. Отметим, что, тогда как спектр в нулевом магнитном поле не дает никаких намеков на случайные деформации, спектр в магнитном поле в области антипересечений сверхтонких уровней с $\Delta m = 0$ явно указывает на их наличие.

Заключение

Мы показали, что широкодиапазонная фурье-спектроскопия высокого разрешения кристаллов с ионами лантаноидов не только дает возможность исследовать тонкие эффекты и новые явления, но и является незаменимым инструментом для поиска функциональных материалов, пригодных для создания чувствительных датчиков низких температур, магнитных полей, случайных деформаций.

Благодарности

Благодарим соавторов работ, упомянутых в данном обзоре: К.Н. Болдырева, С.А. Климина, Н.И. Агладзе, Н.Н. Кузьмина, К.А. Субботина, А.И. Титова, Н.М. Абишева, С.И. Кораблеву, Д.С. Пыталева, Е.И. Байбекова, М.И. Фалина, К.И. Герасимова, Н.М. Хайдукова, М. Беттинелли.

Финансирование работы

Авторы благодарят Российский Научный Фонд за финансовую поддержку в рамках гранта № 23-12-00047-П.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] М.Н. Попова, М. Диаб, К.Н. Болдырев. УФН, **194** (11), 1177–1184 (2024). DOI: 10.3367/UFNr.2024.07.039714 [M.N. Popova, M. Diab, K.N. Boldyrev. Phys. Usp., **67** (11), 1111–1118 (2024). DOI: 10.3367/UFNe.2024.07.039714].

[2] М.Н. Попова. Опт. и спектр., **130** (1), 5–10 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.01.51882.43-21 [M.N. Popova. Opt. Spectrosc., **131** (10), 1069–1074 (2023). DOI:10.1134/S0030400X23100193].

[3] М.Н. Попова, К.Н. Болдырев. УФН, **189** (3), 292–298 (2019). DOI: 10.3367/UFNr.2018.06.038413 [M.N. Popova, K.N. Boldyrev. Phys. Usp., **62** (3), 275–281 (2019). DOI: 10.3367/UFNe.2018.06.038413].

[4] М.Н. Попова. ФНТ, **45** (S9), 1172–1180 (2019). DOI: 10.1063/1.5121270 [M.N. Popova. Low Temp. Phys., **45** (9), 1000–1007 (2019). DOI: 10.1063/1.5121270].

[5] M.N. Popova. Opt. Mater., **74**, 101–104 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2017.03.049

[6] K.N. Boldyrev, B.Z. Malkin, M.N. Popova. Light Sci. Appl., **11** (1), 245 (2022). DOI: 10.1038/s41377-022-00933-2

[7] M.D. Dramićanin. J. Appl. Phys., **128** (4), 040902 (2020). DOI: 10.1063/5.0014825

[8] L. Marciniak, K. Kniec, K. Elżbieciak-Piecka, K. Trejgis, J. Stefanska, M. Dramićanin. Coord. Chem. Rev., **469**, 214671 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214671

[9] C.D.S. Brites, S. Balabhadra, L.D. Carlos. Adv. Opt. Mater., **7** (5), 1801239 (2019). DOI: 10.1002/adom.201801239

[10] M. Jia, X. Chen, R. Sun, D. Wu, X. Li, Z. Shi, G. Chen, C. Shan. Nano Res., **16** (2), 2949 (2023). DOI: 10.1007/s12274-022-4882-7

[11] Q. Wang, M. Liao, Q. Lin, M. Xiong, Z. Mu, F. Wu. J. Alloys Compd., **850**, 156744 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156744

[12] M.A. Kurochkin, M.A. Khodasevich, D.A. Korolko, D.V. Mamonova, V.A. Medvedev, E.Y. Kolesnikov, I.E. Kolesnikov. J. Alloys Compd., **1050**, 185847 (2026). DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.185847

[13] M. Yuan, K. Han, L. Wang, X. Yang, Z. Yang, H. Wang, X. Xu. J. Alloys Compd., **919**, 165844 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165844

[14] M. Suta, A. Meijerink. Adv. Theory Simul., **3** (12), 2000176 (2020). DOI: 10.1002/adts.202000176

[15] К.Н. Болдырев, М. Диаб, Н.М. Хайдуков, М.Н. Попова. Опт. и спектр., **131** (10), 1335–1341 (2023). DOI: 10.61011/OS.2023.10.56884.5735-23 [K.N. Boldyrev, M. Diab, N.M. Khaidukov, M.N. Popova. Opt. Spectrosc., **132** (3), 216–222 (2024). DOI: 10.1134/S0030400X24030032].

[16] K.N. Boldyrev, M. Diab, S.A. Klimin, M.N. Popova. J. Lumin., **271**, 120591 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2024.120591

[17] M. Diab, K.N. Boldyrev, M.N. Popova. Opt. Mater., **160**, 116676 (2025). DOI: 10.1016/j.optmat.2025.116676

[18] N.I. Agladze, M.N. Popova. Solid State Commun., **55** (12), 1097–1100 (1985). DOI: 10.1016/0038-1098(85)90141-3

[19] Н.И. Агладзе, Е.А. Виноградов, М.Н. Попова. ЖЭТФ, **91** (4), 1210–1218 (1986) [N.I. Agladze, E.A. Vinogradov, M.N. Popova. Sov. Phys. JETP, **64** (4), 716–720 (1986)].

[20] M.N. Popova, N.I. Agladze. Mol. Phys., **102** (11–12), 1315–1318 (2004). DOI: 10.1080/00268970410001728618

[21] G. Matmon, S.A. Lynch, T.F. Rosenbaum, A.J. Fisher, G. Aeppli. Phys. Rev. B, **94** (20), 205132 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.205132

[22] N.I. Agladze, M.N. Popova, G.N. Zhizhin, V.J. Egorov, M.A. Petrova. Phys. Rev. Lett., **66** (4), 477 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.477

[23] M.N. Popova, M. Diab, B.Z. Malkin. Opt. Mater., **176**, 118093 (2026). DOI: 10.1016/j.optmat.2026.118093

[24] M.N. Popova, M. Diab, N.N. Kuzmin, K.A. Subbotin, A.I. Titov, B.Z. Malkin. Phys. Rev. Mater., **9** (11), 116203 (2025). DOI: 10.1103/tz1z-kkyh

[25] С.Г. Раутиан. УФН, **66** (3), 475–516 (1958). DOI: 10.3367/UFNr.0066.195811d.0475 [S.G. Rautian. Sov. Phys. Usp., **1** (2), 245–273 (1958). DOI: 10.1070/PU1958v001n02ABEH003099].

[26] R.J. Bell. *Introductory Fourier Transform Spectroscopy* (Academic Press, 2012). DOI: 10.1016/B978-0-12-085150-8.X5001-3

[27] [Электронный ресурс]. URL: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=859

[28] G.S. Shakurov, E.P. Chukalina, M.N. Popova, B.Z. Malkin, A.M. Tkachuk. Phys. Chem. Chem. Phys., **16** (45), 24727–24738 (2014). DOI: 10.1039/C4CP03437F

[29] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, B.Z. Malkin, N.M. Abishev. Phys. Rev. B, **99** (4), 041105 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.99.041105

[30] S.A. Klimin, D.S. Pytalev, M.N. Popova, B.Z. Malkin, M.V. Vanyunin, S.L. Korableva. Phys. Rev. B, **81** (4), 045113 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.045113

[31] B.Z. Malkin, D.S. Pytalev, M.N. Popova, E.I. Baibekov, M.L. Falin, K.I. Gerasimov, N.M. Khaidukov. Phys. Rev. B, **86** (13), 134110 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134110

[32] B.Z. Malkin, N.M. Abishev, E.I. Baibekov, D.S. Pytalev, K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli. Phys. Rev. B, **96** (1), 014116 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.014116