

00

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

© М.Н. Попова¹, М. Диаб^{1,2}, Б.З. Малкин³

¹ Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (Государственный 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 ($10\text{--}50\,000\text{ см}^{-1}$) в области температур 1.5 (откачка паров гелия)– 650 К с разрешением до 0.0006 см^{-1} (18 МГц) [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 органических-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

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

Измеряют относительные интенсивности линий люминесценции с выбранных уровней:

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

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

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

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

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

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 $T_m \sim 80$ К (жидкий азот) $\Delta E \sim 110 \text{ см}^{-1}$. 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 $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Er}^{3+}$ [15], $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ [16] и $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ [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 $1.55 \mu\text{m}$) — это стандартное (С) телекоммуникационное окно („эрбиевое окно“). Для иона Ho^{3+} на переходах $^5F_5 \rightarrow ^5I_6$ ($1.47 \mu\text{m}$) и $^5I_5 \rightarrow ^5I_7$ ($1.65 \mu\text{m}$) — это коротковолновое (S) и сверхдлинноволновое (U) окна соответственно.

На рис. 1, а в качестве примера приведены две линии из области перехода $^5F_5 \rightarrow ^5I_6$ в спектре фотолюминесценции (ФЛ) кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ при нескольких температурах, начинающиеся со штарковских уровней, разделенных энергетическим интервалом 32.6 см^{-1} . Схема рис. 1, б поясняет идентификацию этих линий. На рис. 1, в 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, д видно, как меняются с температурой абсолютная S_a и относительная S_r чувствительности. S_a достигает максимума при $T_m = 23.5 \text{ К}$, относительная чувствительность при этой температуре сравнительно [9] высока: $S_r(T_m) = 9.0 \% \text{ К}^{-1}$. Точность измерения температуры около 0.15 К в интервале $15\text{--}45 \text{ К}$. Точность оценивалась как среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от больцмановской кривой:

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

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 см^{-1} (переход $D(^5I_6) \rightarrow 3(^5I_8)$) — наиболее интенсивной линии в инфракрасном спектре кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$. Ширина линии и ее первая производная по температуре, т.е.

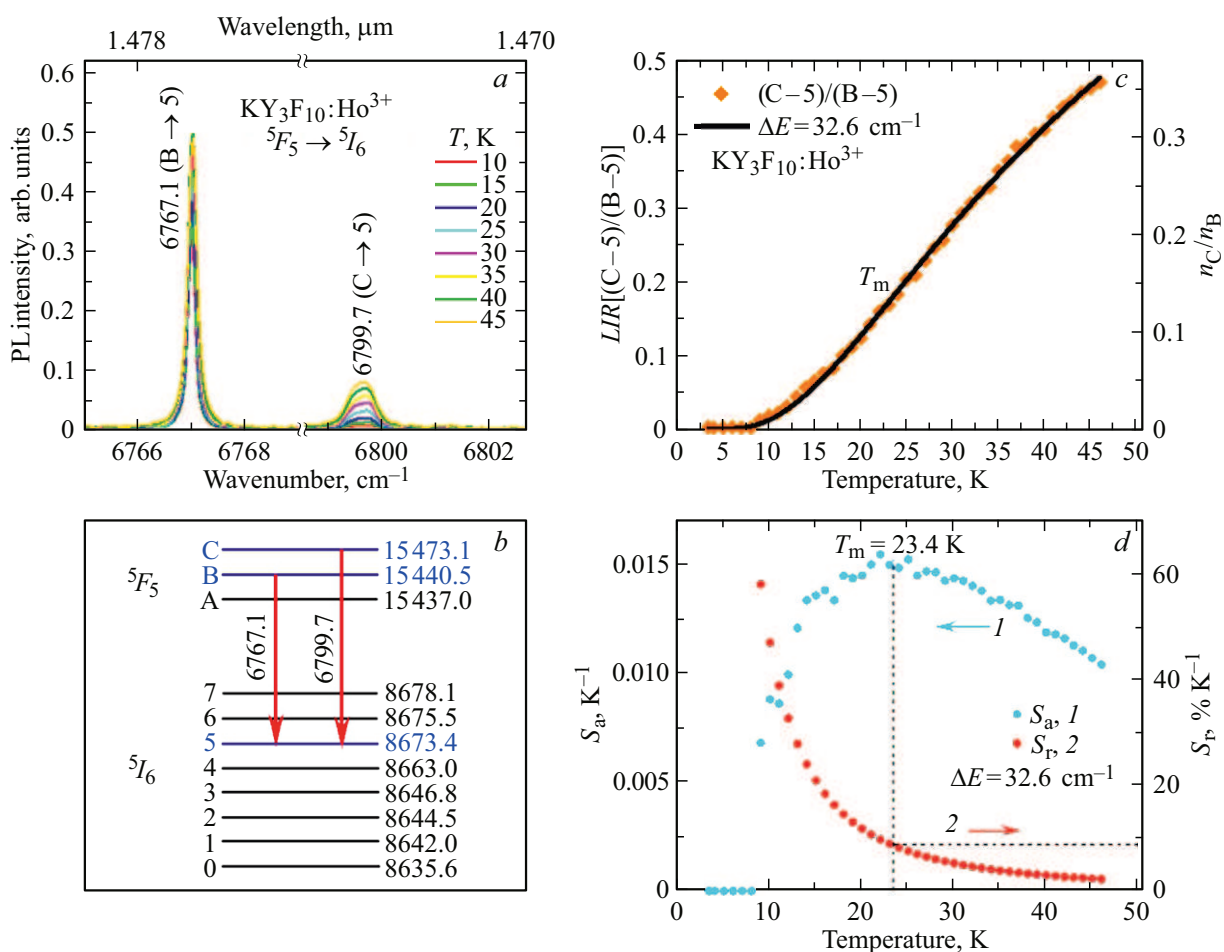


Рис. 1. *a* — спектр ФЛ кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ (1 at.%) в области перехода $^5F_5 \rightarrow ^5I_6$ в ионе Ho^{3+} при нескольких температурах в диапазоне от 10 до 45 K, $\lambda_{\text{ex}} = 635 \text{ nm}$; *b* — схема уровней, поясняющая идентификацию линий люминесценции; *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); отношения (*d*) абсолютной S_a (синие символы) и относительной S_r (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 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$, 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: $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Er}^{3+}$ [15] и $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ [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 $^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$. 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 обеспечивает наиболее протяженную СТС, состоящую из восьми компонент (в случае иона Ho^{3+} , находящегося в достаточно симметричной позиции в кристалле).

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 , К	$S_r(T_m)$ (% K^{-1})	δT , К
$\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$	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
$\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Er}^{3+}$	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
			180	1.6	0.05
$\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$	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
	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	
	LIR [B-3/A-3]	0.983	10.8	18.5	0.5

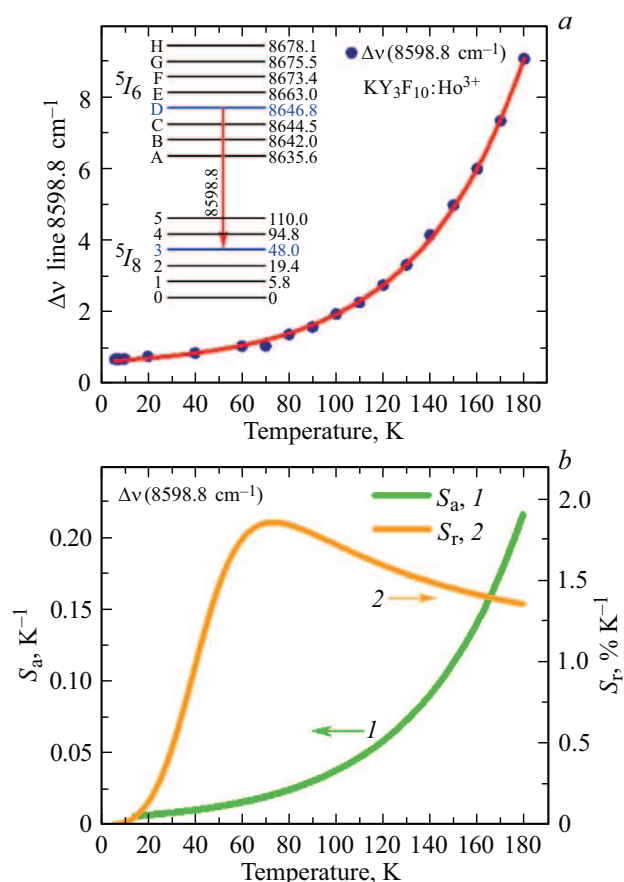


Рис. 2. Температурные зависимости a — полуширины $\Delta\nu$ линии люминесценции 8598.8 cm^{-1} кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ (1 at.%) (переход $D(^5I_6) \rightarrow 3(^5I_8)$), $\lambda_{\text{ex}} = 635\text{ nm}$ (символы — эксперимент, красная линия — ориентир для глаза), b — абсолютной S_a (зеленая кривая 1) и относительной S_r (оранжевая кривая 2) чувствительностей.

Высокая точность измерения может быть достигнута за счет использования всех компонент СТС.

СТС в спектрах поглощения [18–22] и люминесценции [6] кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ 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 , $-7/2 \leq m \leq 7/2$ [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 $^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ 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 $^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ охлаждался в криостате с замкнутым гелиевым циклом Sumitomo RP-082E2S. Для возбуждения люминесценции использовали многомодовый диодный лазер с температурно-регулируемой длиной волны $635 \pm 10\text{ nm}$, подстраиваемой под переход $^5I_8(0) \rightarrow ^5F_5$ (15667 cm^{-1}). Для снижения тепловой нагрузки на образец были приняты дополнительные меры, а именно: использовались фильтры для ослабления возбуждающего излучения, был установлен двойной полированный холодный экран с небольшими отвер-

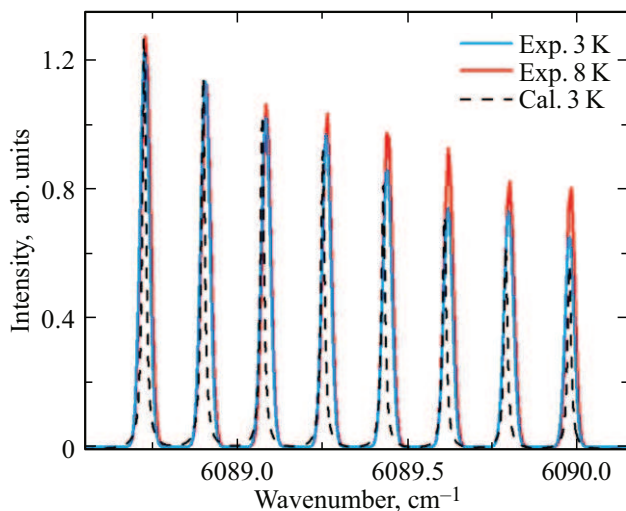


Рис. 3. Экспериментальные при $T = 3$ К (синяя линия) и $T = 8$ К (красная линия) и расчетный для $T = 3$ К (черная штриховая линия) спектры ФЛ кристалла ${}^7\text{LiYF}_4\text{:Ho}^{3+}$ (0.1 at.%) в области линии со сверхтонкой структурой A-1 (${}^5I_5\Gamma_{34}$, $11241.6\text{ cm}^{-1} \rightarrow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

ствиями 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 $\pm 0.05\text{ K}$.

На рис. 3 показана линия со сверхтонкой структурой в спектре ФЛ кристалла ${}^7\text{LiYF}_4\text{:Ho}^{3+}$ 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 бальмовским 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:

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

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

где I_1 — интенсивность первой (самой низкочастотной) сверхтонкой компоненты, ν_j — частота j -й сверхтонкой компоненты, $a = 0.18\text{ cm}^{-1}$ учитывает примесь волновых функций ближайших штарковских уровней, вызванную сверхтонким взаимодействием. Из соотношения (6) следует линейная зависимость в логарифмическом масштабе:

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

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

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

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

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

Далее мы экспериментально проверяем теоретическое значение величины a , ответственной за различные вероятности радиационных переходов из разных сверхтонких компонент начального уровня ${}^5I_5\Gamma_{34}$,

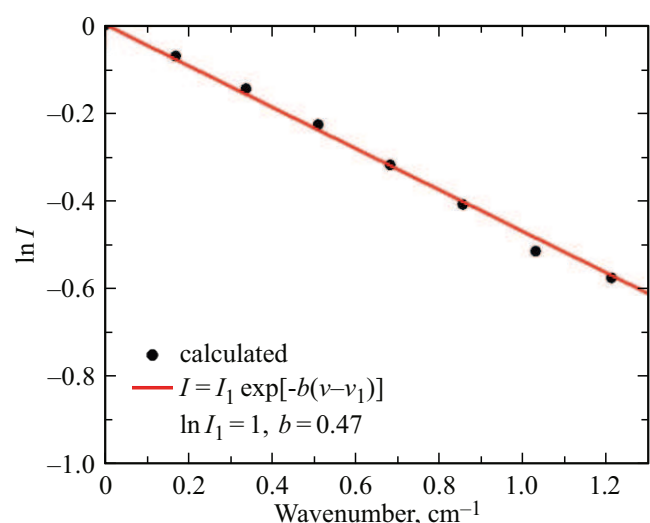


Рис. 4. Аппроксимация формулой (7) (красная прямая линия) рассчитанных интенсивностей (черные точки) сверхтонких компонент в пределах СТС линии A-1 около 6089 cm^{-1} (${}^5I_5\Gamma_{34}$, $11241.6\text{ cm}^{-1} \rightarrow {}^5I_7\Gamma_2$, 5152.3 cm^{-1}) в спектрах ФЛ ${}^7\text{LiYF}_4\text{:Ho}^{3+}$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

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 $a = (0.169 \pm 0.001) \text{ cm}$.

На рис. 5 показаны экспериментально найденные интенсивности сверхтонких компонент линии 6089 cm^{-1} в спектре ФЛ кристалла ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (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 $T = 3.7 \pm 0.2 \text{ K}$.

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 $\Delta T = \pm 0.2 \text{ K}$ при $T = 3 \text{ K}$, то разумно ожидать $\Delta T = \pm 0.02 \text{ K}$ при $T = 1 \text{ K}$.

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

А. Детектирование магнитного поля

Штарковские уровни ионов Ho^{3+} во многих кристаллах характеризуются хорошо разрешенной СТС и большими значениями g -фактора [18,6,24], что создает предпосылки для создания чувствительных люминесцентных датчиков магнитного поля. На рис. 6 показана линия ФЛ кристалла ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (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 $\mathbf{B} \parallel c$ задается формулой

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

где $\mu_B = 0.4669 \text{ cm}^{-1} \text{ T}^{-1}$ — магнетон Бора. Используем эту формулу для оценки точности определения величины B по спектрам ФЛ. Положение спектральной линии известной формы можно определить с точностью $\delta\sigma$,

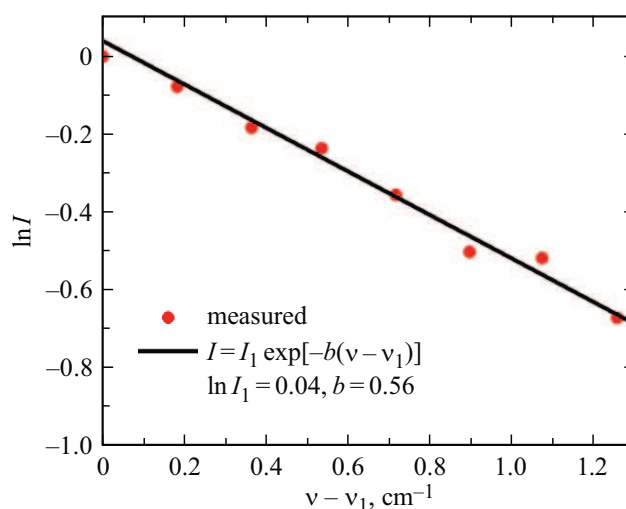


Рис. 5. Аппроксимация формулой (7) (черная прямая линия) измеренных интенсивностей (красные точки) сверхтонких компонент в пределах СТС линии A-1 около 6089 cm^{-1} (${}^5I_7\Gamma_{34}, 11241.6 \text{ cm}^{-1} \rightarrow {}^5I_7\Gamma_2, 5152.3 \text{ cm}^{-1}$) в спектре ФЛ ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1 at.%) при номинальной температуре 3 K . $\lambda_{\text{ex}} = 638 \text{ nm}$.

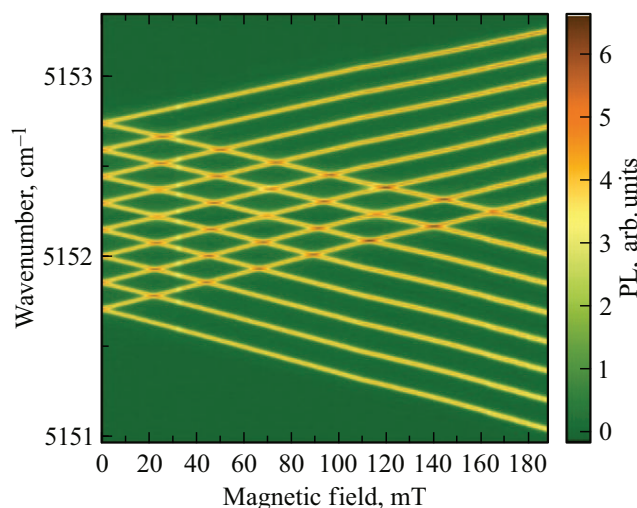


Рис. 6. Карта интенсивности люминесценции в области перехода ${}^5I_7\Gamma_2(5152.3) \rightarrow {}^5I_8\Gamma_{34}(0)$ в кристалле ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1 at.%), помещенном в магнитное поле $\mathbf{B} \parallel c$. $T = 10 \text{ K}$, $\lambda_{\text{ex}} = 638.3 \text{ nm}$. Спектральное разрешение 0.01 cm^{-1} .

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 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)

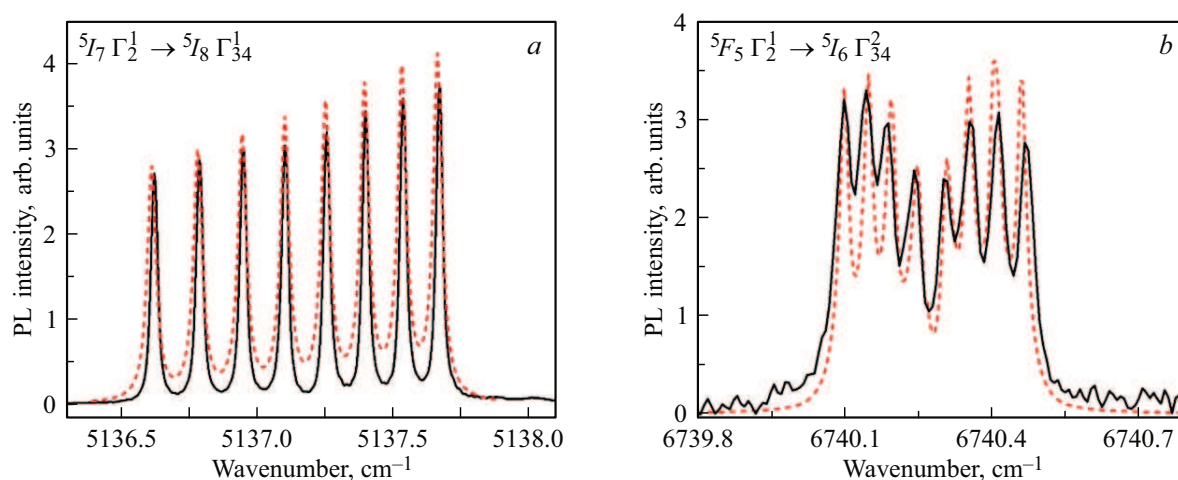


Рис. 7. Измеренные (сплошные черные линии) и смоделированные (штриховые красные линии) огибающие спектральных линий с СТС в спектре ФЛ кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.01 at.%) в нулевом магнитном поле ($T = 15 \text{ K}$, $\lambda_{\text{ex}} = 641.6 \text{ nm}$) для переходов $^5I_7\Gamma_2 \rightarrow ^5I_8\Gamma_{34}$ (0) (a) и $^5F_5\Gamma_2 \rightarrow ^5I_6\Gamma_{34}$ (8669.8) (b).

$1/2L = 0.01 \text{ cm}^{-1}$, 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 $\delta B \approx 0.2 \text{ mT}$.

Соотношение (9) может не выполняться из-за взаимодействия между близкими штарковскими уровнями. В этом случае следует использовать калибровочную кривую $\sigma(B)$. Установив три кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}$ с взаимно перпендикулярными осями с, 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 cm^{-1} , что диктует расстояние между зеркалами Фабри-Перо 2.5 mm . Для получения разрешения около 0.01 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 $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ со сверхтонкой структурой

Для линий со сверхтонкой структурой деформационное расщепление, вызванное взаимодействием вы-

рожденных электронных уровней со случайными деформациями кристаллической решетки, проявляется в увеличении центрального интервала СТС. В спектрах поглощения $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ деформационное расщепление отсутствовало при концентрации гольмия менее 0.5 at.% [28]. В спектре люминесценции кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (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 $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.01 at.%) мы обнаружили выраженное увеличение центрального интервала СТС для линии 6740.3 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 cm^{-1} ($1.48 \mu\text{m}$), попадающая в окно прозрачности S-диапазона оптических волокон, может служить чувствительным индикатором внутренних напряжений кристаллической решетки для контроля качества кристалла.

В. 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 прояв-

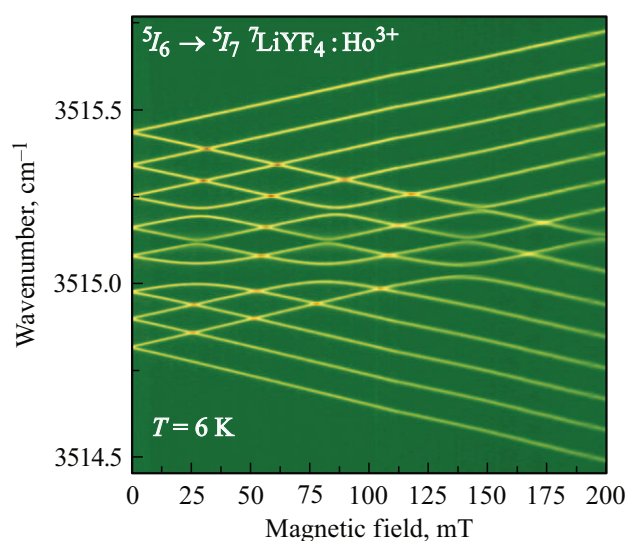


Рис. 8. Карта интенсивности люминесценции в области перехода ${}^5I_6\Gamma_2(8670.9) \rightarrow {}^5I_7\Gamma_{34}(5155.75)$ в кристалле ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1 at.%), помещенном в магнитное поле $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. $T = 6\text{ K}$, $\lambda_{\text{ex}} = 638.3\text{ nm}$. Спектральное разрешение 0.01 cm^{-1} . Хорошо видны антипересечения сверхтонких уровней.

ляются 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 ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (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 центре и пологими крыльями. Ранее такая форма линии наблюдалась для электронных переходов между синглетным и дублетным штарковскими уровнями в спектрах $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$ [30], $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Yb}^{3+}$ [31] и $\text{ABO}_4:\text{Tm}^{3+}$ ($A = \text{Y, Lu}$; $B = \text{P, V}$) [32], и было показано, что она является результатом случайных деформаций решетки [30–32]. Была разработана теория, позволяющая получить информацию о дефектах решетки из анализа формы линии [32]. На рис. 9, *b* — спектр, смоделированный на

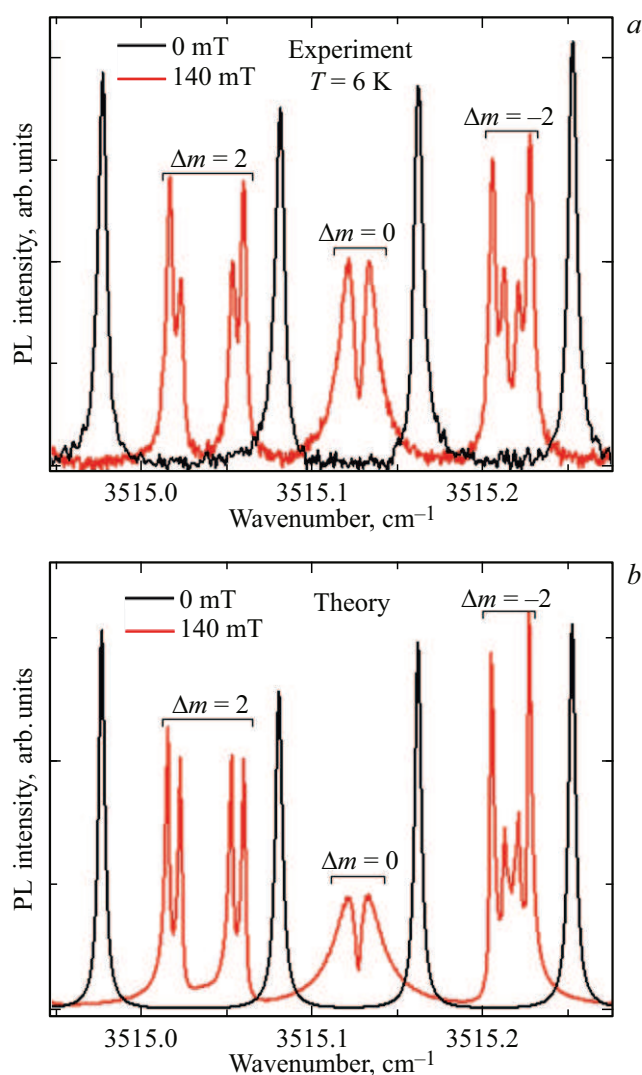


Рис. 9. Экспериментальный (*a*) и смоделированный (*b*) фрагмент спектра, соответствующий переходу ${}^5I_6\Gamma_2(8670.9) \rightarrow {}^5I_7\Gamma_{34}(5155.75)$ в кристалле ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1 at.%) в нулевом магнитном поле (черным цветом) и в поле 140 mT (красным цветом).

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), 2949–2949 (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.I. 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