Сверхтонкая и деформационная структура линий в спектрах люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$

© Е.П. Чукалина[1], Т.А. Иголкина[1]¶, К.Н. Болдырев[2], М.Н. Попова[1]

[1] Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Москва, Россия
[2] Beijing Institute of Technology (BIT),
Zhuhai Campus, Zhuhai, China

¶e-mail: igolkinata@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 22.05.2026 г.
В окончательной редакции 15.06.2026 г.
Принята к публикации 30.06.2026 г.

Проведен анализ спектров люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%), зарегистрированных с высоким спектральным разрешением. Впервые в спектрах люминесценции $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ осуществлено наблюдение разрешенной сверхтонкой структуры линий, соответствующих синглет-дублетным переходам. Особенности формы некоторых спектральных линий с разрешенной сверхтонкой структурой свидетельствуют о наличии дефектов в исследуемом образце. Деформационное расщепление линий в оптических спектрах кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ ранее не наблюдалось. Сделан вывод о том, что спектры люминесценции могут служить эффективным инструментом контроля качества кристалла в силу возможности анализа структуры линий, которые относятся к не проявляющимся в спектрах поглощения переходам.

Ключевые слова: кристалл $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$, фурье-спектроскопия, спектры люминесценции, сверхтонкая структура, деформационное расщепление.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63929.29-26

Введение

Кристалл KY_3F_{10} имеет кубическую структуру (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Ионы Y^{3+} занимают центры граней куба, которые совпадают с вершинами правильного октаэдра. Ионы K^+ находятся в углах куба, а ионы F^- расположены внутри кубов, образуя комплексы $[KY_3F_8]^{2+}$ и $[KY_3F_{12}]^{2-}$, которые чередуются в направлениях кубических осей [1]. Постоянная решетки — 11.544 Å при комнатной температуре [2], при этом сторона куба с ионами K^+ в вершинах составляет половину постоянной решетки (5.772 Å). Трехвалентные ионы редкоземельных (РЗ) элементов, введенные в решетку KY_3F_{10}, замещают ионы Y^{3+} в центрах квадратных антипризм YF_8, занимая позиции с точечной группой симметрии C_{4v}. Кристалл прозрачен в широком спектральном диапазоне ($0.2-8\,\mu$m [3]), термически и химически стабилен, а также изотропен [4]. Таким образом, он является идеальной матрицей для оптических исследований и различных применений. Кристаллы KY_3F_{10}, легированные РЗ-элементами, широко исследуются как перспективные материалы для твердотельных лазеров [5–9], различных дисплеев [10–13], излучателей белого света [14,15], даун-конверсионных люминофоров для повышения эффективности солнечных элементов [16], детекторов гамма-излучения, люминесцентных сенсоров температуры.

Спектры поглощения монокристаллов $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$, зарегистрированные с высоким разрешением, демонстрируют хорошо разрешенную сверхтонкую структуру (СТС) [17,18]. Основным состоянием иона Ho^{3+} в $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ является электронный синглет с квадрупольной сверхтонкой структурой, что делает этот кристалл перспективным для создания устройств оптической квантовой памяти [19]. Для практической реализации устройств квантовой памяти могут оказаться важными прецизионные данные об энергетической схеме штарковских уровней РЗ-иона и их сверхтонкой структуре, а также сведения о качестве выращенных кристаллов.

Спектры возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) трех межмультиплетных переходов в видимой области спектра были представлены в [20]. Из анализа спектроскопических данных были определены энергии 51 штарковского уровня семи мультиплетов иона Ho^{3+} ($^5I_8$, $^5I_7$, $^5I_6$, $^5F_5$, $^5S_2$, $^5F_4$ и $^5F_3$) в монокристаллах $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ и был выполнен расчет по теории кристаллического поля [20]. В статье [21] исследовались спектры низкотемпературной инфракрасной ФЛ монокристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$, зарегистрированные с разрешением 0.1 cm^{-1}, с целью изучения возможности создания люминесцентного ратиометрического больцмановского термометра и термометра, основанного на измерении ширины линии в спектрах ФЛ.

В работе [17] сообщалось о первом наблюдении хорошо разрешенной СТС в спектрах поглощения кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%). В работе [18] приведено исследование широкодиапазонных оптических спектров с высоким разрешением (0.01 cm^{-1}) и ЭПР-спектров монокристаллов $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ с концентрацией ионов гольмия 0.4 и 1 at.%. Наблюдаемые в спектрах поглощения особенности СТС были успешно промоделированы в рамках расчета по теории кристаллического поля [18].

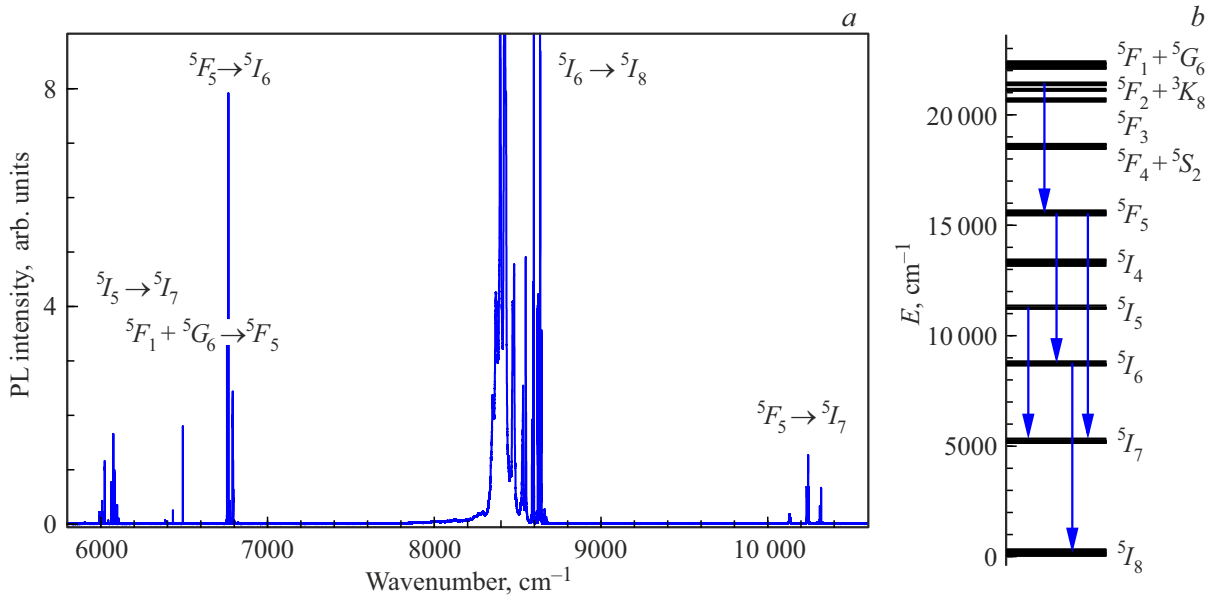


Рис. 1. (a) Спектры люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%). (b) Наблюдаемые переходы обозначены на схеме справа.

В квантовых технологиях, как правило, используется люминесценция. До настоящего времени спектры люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ с высоким разрешением зарегистрированы не были и о наблюдении СТС не сообщалось. Исследование особенностей СТС линий в широкодиапазонных спектрах ФЛ может также дать дополнительную информацию о локальном кристаллическом поле для РЗ-иона и о качестве кристалла. В связи с этим мы провели анализ спектров люминесценции с высоким спектральным разрешением кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%). Этот кристалл исследовался ранее в работах [17,18].

Эксперимент

Методика роста кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%) описана в [17,18]. Спектры люминесценции с разрешением до 0.02 cm^{-1} измерялись в широком спектральном (5800–11 000 cm^{-1}) и температурном (5–300 K) диапазонах с использованием фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR и криостата замкнутого цикла Sumitomo RP-082E2S. Контроль и стабилизация температуры осуществлялись с помощью двухканального термоконтроллера Lake Shore Model 335. Люминесценция возбуждалась диодным лазером с длиной волны 635 ± 10 nm.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен общий вид спектра люминесценции и схема, поясняющая обозначения переходов.

Мы впервые наблюдали СТС линий в спектрах люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$. Линии, соответствующие переходам с участием штарковских уровней основного мультиплета $^5I_8$, наблюдаются как в спектрах люминесценции, так и в спектрах поглощения. Примером является линия, соответствующая переходу с уровня B(Γ_2) мультиплета $^5I_6$ на уровень C(Γ_5) основного мультиплета $^5I_8$ (рис. 2, a). Схема, поясняющая принятые в настоящей работе обозначения переходов, приведена на рис. 2, b. Штарковские уровни основного мультиплета нумеруются арабскими цифрами, а уровни возбужденных мультиплетов отмечаются заглавными латинскими буквами. Неэквидистантный характер СТС линии 8622.6 cm^{-1} является одинаковым в спектрах люминесценции и в спектрах пропускания (рис. 2, a). Он проявляется в увеличении расстояния между компонентами СТС при увеличении частоты.

Как правило, основной вклад в СТС вносит магнитодипольное сверхтонкое взаимодействие, которое определяется магнитным полем $\mathbf{H}(0)$, созданным на ядре электронами, и магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_n$ ядра со спином $\mathbf{I}$:

$$V_m = -\boldsymbol{\mu}_n \mathbf{H}(0). \qquad (1)$$

В случае мультиплета с данным $\mathbf{J}$, где $\mathbf{J}$ — полный момент электронов, гамильтониан (1) примет вид

$$V_m = A_J(\mathbf{JI}), \qquad (2)$$

где A_J — постоянная магнитной сверхтонкой структуры. Спин ядра гольмия ^{165}Ho: $I = 7/2$. Проекция спина ядра M принимает значения $-7/2 \le M \le 7/2$. Магнитодипольным сверхтонким взаимодействием электронные дублеты Γ_5 расщепляются на $(2I + 1) = 8$ эквидистантных сверхтонких подуровня. Сверхтонкие подуровни остаются дважды вырожденными, состояния $|\Gamma_5, M\rangle$ и $|\Gamma_5, -M\rangle$ имеют одинаковую энергию [17,18]. Основное состояние иона Ho^{3+} в кристалле $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ является

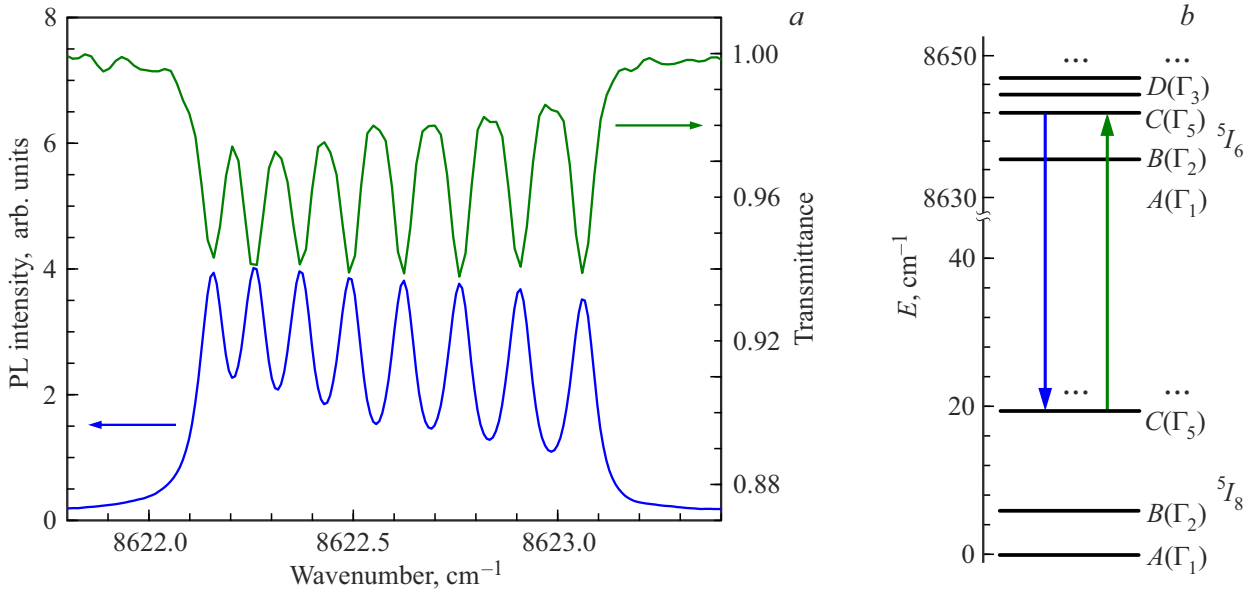


Рис. 2. (*a*) Линия в спектре пропускания (сверху) и в спектре люминесценции (снизу) кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%). (*b*) Схема, поясняющая наблюдаемые переходы.

Интервалы СТС линий 8622.6 cm^{-1} и 6083.8 cm^{-1}

$^5I_5$ (B) → $^5I_7$ (C)						
0.066	0.059	0.058	0.061	0.047	0.044	0.039
$^5I_6$ (B) → $^5I_8$ (C)						
0.105	0.113	0.121	0.131	0.139	0.148	0.156

синглетом Γ_1 [18]. В первом приближении синглетные состояния не имеют СТС. Электрическое квадрупольное сверхтонкое взаимодействие и недиагональная часть магнитного дипольного сверхтонкого взаимодействия (псевдоквадрупольное взаимодействие) приводят к неэквидистантности СТС дублетов Γ_5 и расщеплению синглетных уровней на четыре неэквидистантных сверхтонких подуровня. Поправка к энергии сверхтонкого уровня $|\Gamma_5, M\rangle$ пропорциональна M^2 [17,18]. При этом взаимодействие уровней (в зависимости от их симметрии) приводит либо к „отталкиванию“, либо к „сближению“ сверхтонких компонент. Проявление описанных взаимодействий обусловливает характер неэквидистантности СТС линии 8622.6 cm^{-1} (рис. 2, *a*) и подтверждается теоретическим расчетом, проведенным в работе [18].

Однако в спектрах люминесценции обнаружены линии с разрешенной СТС, имеющие совершенно иной характер неэквидистантности. На рис. 3 представлены две линии, соответствующие переходам со штарковских уровней F(Γ_3) и B(Γ_4) мультиплета $^5I_5$ (рис. 3, *a*) на уровень C(Γ_5) мультиплета $^5I_7$ (рис. 3, *b*). В таблице приведены значения величин сверхтонких интервалов для двух линий, представленных на рис. 2, *a* и рис. 3, *a*. Наряду с описанным выше для линии 8622.6 cm^{-1} (рис. 2, *a*) неэквидистантным характером СТС, линия 6083.8 cm^{-1} (рис. 3, *a*) отличается заметным увеличением центрального интервала.

Чем такая особенность может быть обусловлена? При понижении симметрии позиции РЗ-иона происходит снятие вырождения, волновые функции штарковских уровней описываются только одномерными неприводимыми представлениями. Если низкосимметричное искажение мало, то сверхтонкие компоненты сдвигаются симметрично относительно центра. К понижению локальной симметрии позиции РЗ-иона приводят случайные деформации кристаллической решетки, возникающие из-за наличия дефектов в кристалле.

Подобное наблюдаемому нами увеличение центрального интервала СТС линий отмечалось в спектрах люминесценции кристалла $CaWO_4:Ho^{3+}$ [22]. В работе [22] было проведено моделирование формы спектральных линий с использованием уточненных параметров кристаллического поля и с учетом как сверхтонких, так и деформационных взаимодействий. При этом использовалась функция распределения случайных деформаций, вызванных точечными дефектами кристаллической решетки в упругоанизотропном кристалле $CaWO_4:Ho^{3+}$.

Следует отметить, что в спектрах поглощения кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%), зарегистрированных с высоким разрешением, не наблюдалось увеличения центрального интервала СТС. В спектрах люминесценции такое увеличение было детектировано для линий, соответствующих переходам $^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$ между уровнями возбужденных мультиплетов, которые невозможно наблюдать в спектрах поглощения. Таким образом, спектры люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ более чувствительны к деформациям решетки, чем спектры поглоще-

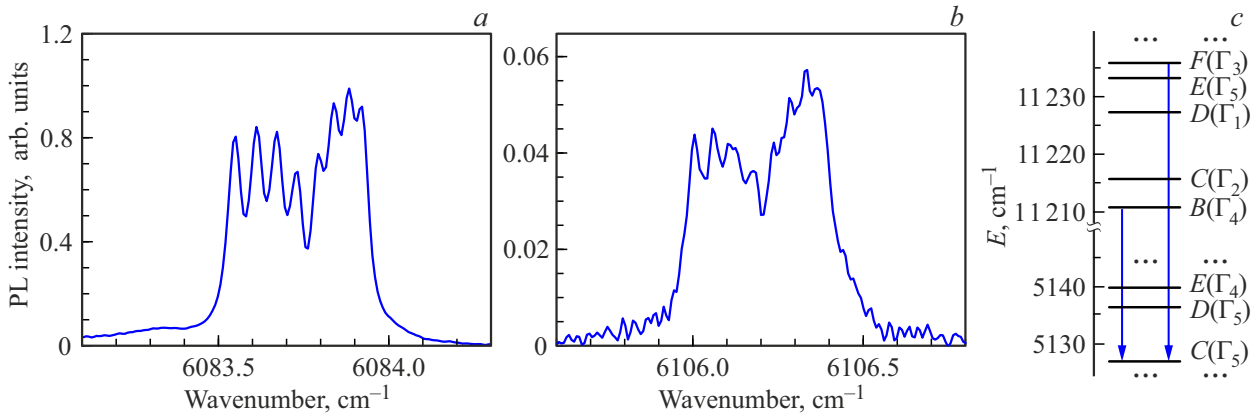


Рис. 3. Линии в спектрах люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%), соответствующие переходам $^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$ со штарковских уровней F(Γ_3) (*a*) и B(Γ_4) (*b*) мультиплета $^5I_5$ на уровень C(Γ_5) мультиплета $^5I_7$. Схема, поясняющая наблюдаемые переходы (*c*).

ния. Это обстоятельство может быть использовано для контроля качества кристаллов.

Заключение

Настоящая работа — первое наблюдение сверхтонкой структуры в спектрах люминесценции кубического кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$. Хорошо разрешенная восьмикомпонентная СТС зарегистрирована в инфракрасной области спектра кристалла $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (1 at.%) для линий переходов между штарковскими уровнями мультиплетов $^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ и $^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$. Наряду с регулярной неэквидистантностью СТС, обусловленной квадрупольным и псевдоквадрупольным сверхтонкими взаимодействиями, ряд линий демонстрирует заметное увеличение центрального интервала СТС, вызванное влиянием случайных деформаций кристаллической решетки. Это явление наблюдается на переходах $^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$, отсутствующих в спектрах поглощения. Результаты работы могут быть использованы для разработки прецизионной методики контроля качества кристаллов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность С.Л. Кораблевой за предоставленный кристалл.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственных заданий Минобрнауки РФ для Института спектроскопии Российской академии наук № FFUU-2024-0004 (Т.А. Иголкина) и № FFUU-2025-0004 (Е.П. Чукалина, М.Н. Попова).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Grzechnik, J. Nuss, K. Friese, J-Y. Gesland, M. Jansen. Z. Kristallogr. NCS, **217**, 460 (2002). DOI: 10.1524/zkri.217.9.460.22886
[2] K. Friese, H. Krüger, V. Kahlenberg, T. Balic-Zunic, H. Emerich, J.-Y. Gesland, A. Grzechnik. J. Phys.: Condens. Matter, **18** (9), 2677 (2006). DOI: 10.1088/0953-8984/18/9/007
[3] E. Boulma, M. Diaf, J.P. Jouart, M. Bouffard, J.L. Doualan, R. Moncorgé. J. Phys.: Condens. Matter, **18** (29), 6721 (2006). DOI: 10.1088/0953-8984/18/29/012
[4] M.A. Dubinskii, N.M. Khaidukov, I.G. Garipov, L.N. Demyanets, A.K. Naumov, V.V. Semashko, V.A. Malyusov. J. Modern Optics, **37** (8), 1355 (1990). DOI: 10.1080/09500349014551491
[5] P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, J. Bengoechea, U. Weichmann. Opt. Lett., **32** (11), 1462 (2007). DOI: 10.1364/OL.32.001462
[6] M. Ito, G. Boulon, A. Bensalah, Y. Guyot, C. Goutaudier, H. Sato. J. Opt. Soc. Am. B, **24** (12), 3023 (2007). DOI: 10.1364/JOSAB.24.003023
[7] Y. Dong, S.T. Li, X.H. Zhang. Laser Phys. Lett., **9** (2), 116 (2012). DOI: 10.1002/lapl.201110105
[8] M. Chen, P. Loiko, J.M. Serres, S. Veronesi, M. Tonelli, M. Aguilo, F. Díaz, S.Y. Choi, J.E. Bae, F. Rotermund, S. Dai, Z. Chen, U. Griebner, V. Petrov, X. Mateos. J. Alloys Compd., **813**, 152176 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152176
[9] L. Guillemot, P. Loiko, R. Soulard, A. Braud, J.L. Doualan, A. Hideur, P. Camy. Opt. Express, **28** (3), 3451 (2020). DOI: 10.1364/OE.382650
[10] M. Xin. Opt. Laser. Technol., **170**, 110271 (2024). DOI: 10.1016/j.optlastec.2023.110271
[11] B. Yu, X. Zhou, H. Xia, B. Chen, H. Song. J. Lumin., **239**, 118366 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118366
[12] B. Yu, B. Zheng, H. Xia, J. Wang, H. Song, B. Chen. Ceram. Int., **47** (7A), 9668 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.106
[13] J. Ying, L. Fang, X. Zhou, H. Xia, H. Song, B. Chen. J. Mater. Sci. Mater. Electron., **35**, 1414 (2024). DOI: 10.1007/s10854-024-13175-2
[14] A. Toncelli, L. Bonelli, R. Faoro, D. Parisi, M. Tonelli. Opt. Mater., **31** (8), 1205 (2009). DOI: 10.1016/j.optmat.2008.12.016

[15] T. Pang, W. Cao, M. Xing, X. Luo, X. Yang. Opt. Mater., **33** (3), 485 (2011). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.10.037
[16] D. Serrano, A. Braud, J.L. Doualan, P. Camy, A. Benayad, V. Menard, R. Moncorgé. Opt. Mater., **33** (7), 1028 (2011). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.07.023
[17] E.P. Chukalina, D.S. Pytalev, M.N. Popova. Phys. Lett., **375**, 3205 (2011). DOI: 10.1016/j.physleta.2011.07.011
[18] D.S. Pytalev, E.P. Chukalina, M.N. Popova, G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, S.L. Korableva. Phys. Rev. B, **86** (11), 115124 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.115124
[19] M.N. Popova. Opt. Mater., **35** (10), 1842 (2013). DOI: 10.1016/j.optmat.2013.03.013
[20] M. Mujaji, J.P.R. Wells. J. Phys. Condens. Matter, **21** (25), 255402 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/25/255402
[21] M. Diab, K.N. Boldyrev, M.N. Popova. Opt. Mater., **160**, 116676 (2025). DOI: 10.1016/j.optmat.2025.116676
[22] M.N. Popova, M. Diab, N.N. Kuzmin, K.A. Subbotin, A.I. Titov, B.Z. Malkin. Phys. Rev. Materials, **9**, 116203 (2025). DOI: 10.1103/tz1z-kkyh