

Сверхтонкая и деформационная структура линий в спектрах люминесценции кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$

© Е.П. Чукалина¹, Т.А. Иголкина^{1¶}, К.Н. Болдырев², М.Н. Попова¹

¹ Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Москва, Россия

² Beijing Institute of Technology (BIT),
Zhuhai BIT, 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 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ (1 at.%), зарегистрированных с высоким спектральным разрешением. Впервые в спектрах люминесценции $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ 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 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ 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 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$, 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 $[\text{KY}_3\text{F}_8]^{2+}$ и $[\text{KY}_3\text{F}_{12}]^{2-}$, 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 μm [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 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$, зарегистрированные с высоким разрешением, демонстрируют хорошо разрешенную сверхтонкую структу-

ру (СТС) [17,18]. Основным состоянием иона Ho^{3+} в $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ является электронный синглет с квадратной 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 штатковских 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 штатковского уровня семи мультиплетов иона Ho^{3+} ($^5I_8$, $^5I_7$, $^5I_6$, $^5F_5$, $^5S_2$, $^5F_4$ и $^5F_3$) в монокристаллах $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ и был выполнен расчет по теории кристаллического поля [20]. В статье [21] исследовались спектры низкотемпературной инфракрасной ФЛ монокристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$, 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 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ (1 at.%). В работе [18] приведено исследование широкодиапазонных оптических спектров с высоким разрешением (0.01 cm^{-1}) и ЭПР-спектров монокристаллов $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ с концентрацией ионов гольмия 0.4 и 1 at.%. Наблюдаемые в спектрах поглоще-

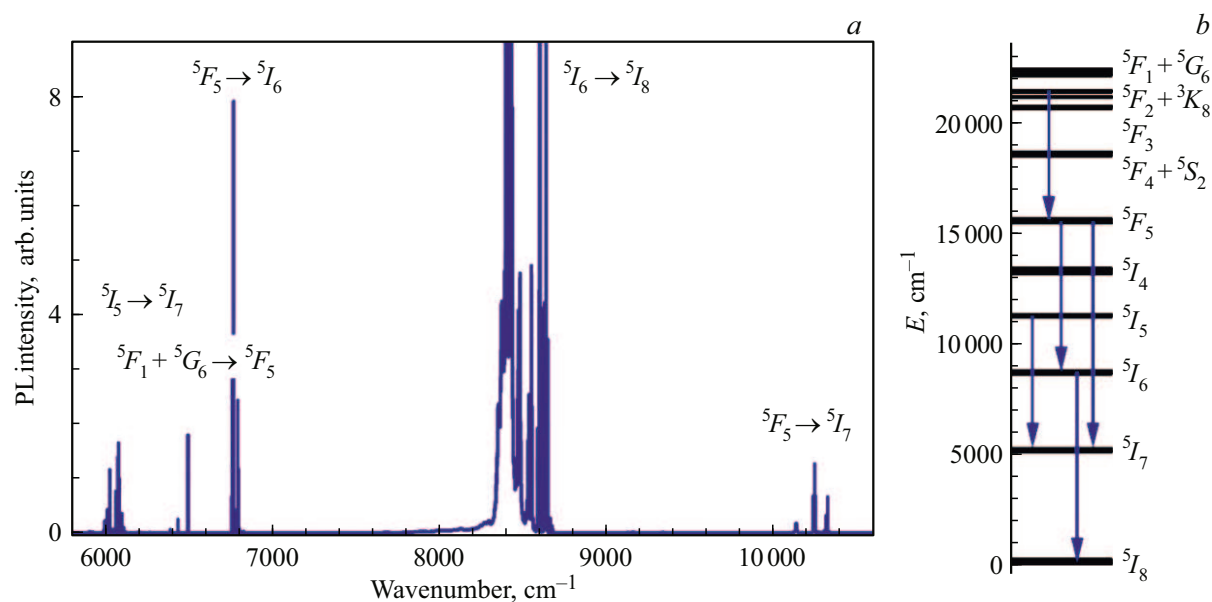


Рис. 1. (а) Спектры люминесценции кристалла $KY_3F_{10} : Ho^{3+}$ (1 at.%). (б) Наблюдаемые переходы обозначены на схеме справа.

ния особенности СТС были успешно промоделированы в рамках расчета по теории кристаллического поля [18].

В квантовых технологиях, как правило, используется люминесценция. До настоящего времени спектры люминесценции кристалла $KY_3F_{10} : Ho$ 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 ($5800\text{--}11\,000 \text{ cm}^{-1}$) и температурном ($5\text{--}300 \text{ K}$) диапазонах с использованием фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR и криостата замкнутого цикла Sumitomo RP-082E2S. Контроль и стабилизация температуры осуществлялись с помощью двухканального термодатчика Lake Shore Model 335. Люминесценция возбуждалась диодным лазером с длиной волны $635 \pm 10 \text{ nm}$.

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 $V(\Gamma_2)$ мультиплета $^5I_6$ на уровень $C(\Gamma_5)$ основного мультиплета $^5I_8$ (рис. 2, а). Схема, поясняющая принятые в настоящей работе обозначения переходов, приведена на рис. 2, б. 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, а). 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 $H(0)$, созданным на ядре электронами, и магнитным моментом μ_n ядра со спином I :

$$V_m = -\mu_n H(0). \quad (1)$$

В случае мультиплета с данным J , где J — полный момент электронов, гамильтониан (1) примет вид

$$V_m = A_J(JI), \quad (2)$$

где A_J — постоянная магнитной сверхтонкой структуры. Спин ядра гольмия $^{165}Ho^{3+}$: $I = 7/2$. Проекция спина ядра M принимает значения $-7/2 \leq M \leq 7/2$. Магнитодипольным сверхтонким взаимодействием электронные дублеты Γ_5 расщепляются на $(2I + 1) = 8$ эквидистантных сверхтонких подуровней. Сверхтонкие подуровни

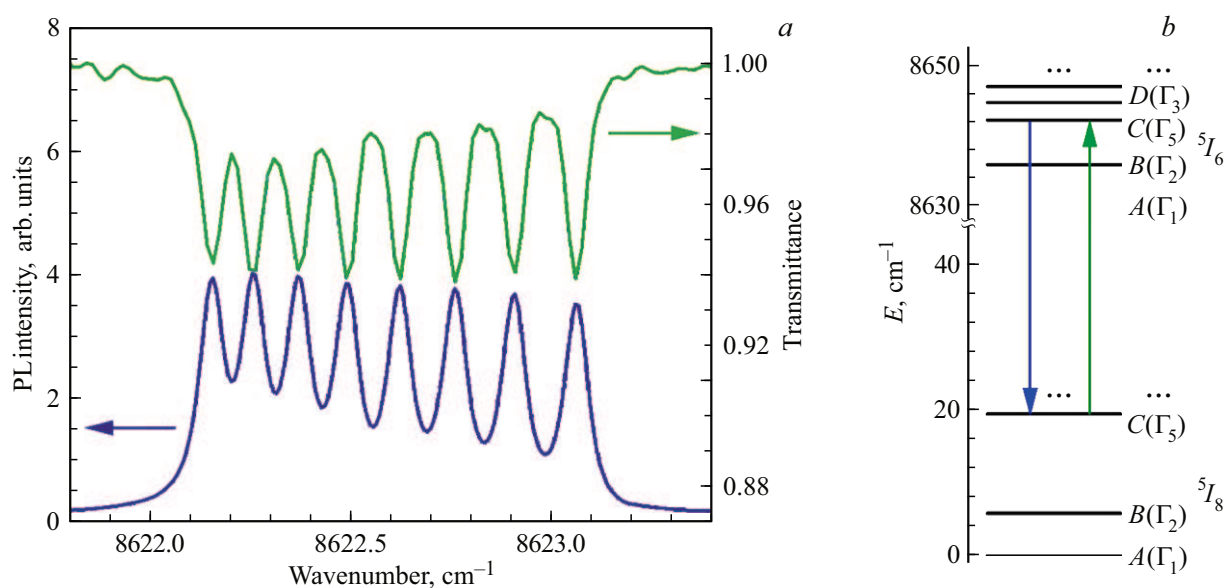


Рис. 2. (а) Линия в спектре пропускания (сверху) и в спектре люминесценции (снизу) кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ (1 ат.%). (б) Схема, поясняющая наблюдаемые переходы.

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

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

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 $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ является 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 на четыре неэквидистантных сверхтонких подуровня синглетных уровней. 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 обуславливает характер неэквидистантности СТС линии 8622.6 cm^{-1} (рис. 2, а) 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 штатковских уровней $\text{F}(\Gamma_3)$ и $\text{B}(\Gamma_4)$ мультиплета $^5I_5$ (рис. 3, а) на

уровень $\text{C}(\Gamma_5)$ мультиплета $^5I_7$ (рис. 3, б). В таблице приведены значения величин сверхтонких интервалов для двух линий, представленных на рис. 2, а и рис. 3, а. Наряду с описанным выше для линии 8622.6 cm^{-1} (рис. 2, а) неэквидистантным характером СТС, линия 6083.8 cm^{-1} (рис. 3, а) отличается заметным увеличением центрального интервала.

Чем такая особенность может быть обусловлена? При понижении симметрии позиции РЗ-иона происходит снятие вырождения, волновые функции штатковских уровней описываются только одномерными неприводимыми представлениями. В случае, 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 наблюдалось в спектрах люминесценции кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ [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 $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$.

Следует отметить, что в спектрах поглощения кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ (1 ат.%), 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 наблю-

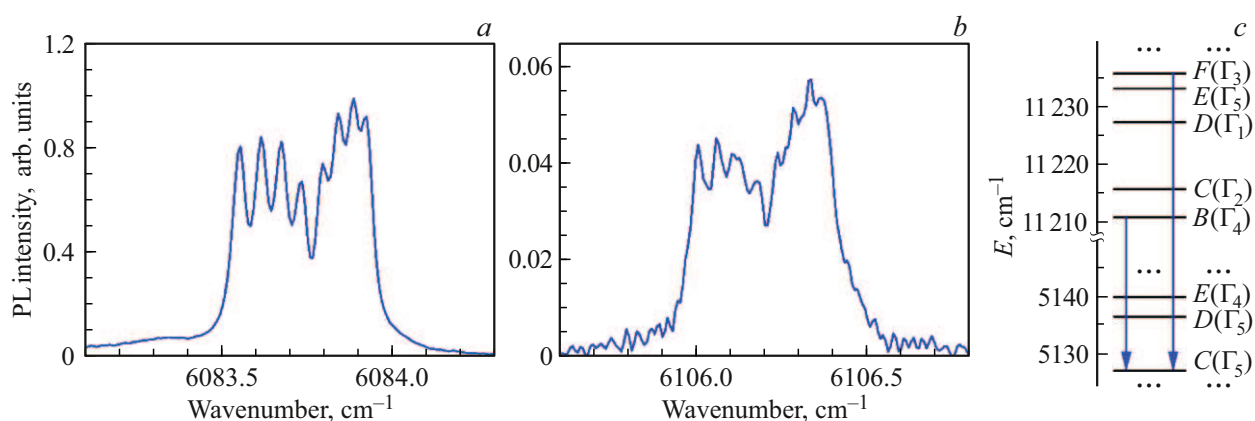


Рис. 3. Линии в спектрах люминесценции кристалла $KY_3F_{10} : Ho^{3+}$ (1 at.%), соответствующие переходам $^5I_5 \rightarrow ^5I_7$ со штарковских уровней $F(\Gamma_3)$ (a) и $B(\Gamma_4)$ (b) мультиплета $^5I_5$ на уровень $C(\Gamma_5)$ мультиплета $^5I_7$. Схема, поясняющая наблюдаемые переходы (c).

дать в спектрах поглощения. Таким образом, спектры люминесценции кристалла $KY_3F_{10} : Ho^{3+}$ более чувствительны к деформациям решетки, чем спектры поглощения. 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. Frieze, J.-Y. Gesland, M. Jansen. *Z. Kristallogr. NCS*, **217**, 460 (2002). DOI: 10.1524/zkri.217.9.460.22886
- [2] K. Frieze, H. Krüger, V. Kahlenberg, T. Balic-Zunic, H. Eme-rich, 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. Moncorge. *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