Спектроскопия высокого разрешения кристалла $KY_3F_{10}:Er^{3+}$

© Т.А. Иголкина[1], Е.П. Чукалина[1], Н.Н. Кузьмин[1], Д.Н. Каримов[2], М.Н. Попова[1]

[1] Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Москва, Россия
[2] Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

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.

С высоким спектральным разрешением (до $0.01\,cm^{-1}$) зарегистрированы широкодиапазонные спектры пропускания ($6000-23000\,cm^{-1}$) и спектры инфракрасной люминесценции ($6000-10500\,cm^{-1}$) многофункциональных кристаллов $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ в диапазоне температур от 4 до 300 K. Анализ температурной зависимости оптических спектров высокого разрешения монокристалла $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ позволил внести существенные поправки в значения энергий уровней, известные из литературы, и построить полную схему штарковских уровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$ и возбужденных мультиплетов $^4I_{13/2,11/2,9/2}$, $^4F_{9/2,7/2,5/2}$, $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+}.

Ключевые слова: $KY_3F_{10}:Er^{3+}$, штарковская структура, фурье-спектроскопия высокого разрешения, оптические спектры

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63930.36-26

Введение

Широкое применение кристаллов фторида калия-иттрия KY_3F_{10} обусловлено их важными физико-химическими и оптическими свойствами: прозрачностью в широком диапазоне спектра, термической и химической стабильностью, изотропностью. Легирование KY_3F_{10} ионами редкоземельных элементов открывает возможность их применения в качестве активных твердотельных лазерных сред [1,2], излучателей белого света [3–7], люминесцентных сенсоров температуры [8]. Кристаллы $KY_3F_{10}:Er^{3+}$, исследованию которых посвящена настоящая работа, зарекомендовали себя как перспективные лазерные материалы, обладающие конкурентоспособными характеристиками для генерации лазерного излучения в ближнем инфракрасном ($^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) и видимом ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) спектральных диапазонах [9].

Кристаллы KY_3F_{10} имеют кубическую структуру флюоритоподобного типа с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$ (No. 225). Трёхвалентные ионы лантаноидов замещают ионы Y^{3+} в позициях с точечной симметрией C_{4v}. При этом существуют три эквивалентные позиции с четырехкратной осью, направленной вдоль одной из осей [100], [010] или [001] кубической структуры кристалла. В кристаллическом поле KY_3F_{10} уровни свободного крамерсовского иона Er^{3+} расщепляются на $(2J+1)/2$ штарковских подуровней, волновые функции которых преобразуются по двузначным неприводимым представлениям Γ_6 и Γ_7.

Спектроскопическое исследование кристаллов $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ было начато в 1980-х годах. На основе анализа спектров поглощения и люминесценции была построена энергетическая схема штарковских уровней мультиплетов иона Er^{3+} в $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ на основании анализа спектров монокристаллов [10–13] и наночастиц [14]. Используя полученные спектроскопические данные, были выполнены расчеты по теории кристаллического поля [10,11]. Следует отметить, что энергии штарковских уровней, приведенные в [10–13], демонстрируют значительные расхождения, особенно для основного мультиплета $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+}. В работе [14] исследования поглощения и люминесценции наночастиц KY_3F_{10}, легированных 2 mol.% Er^{3+}, проводились с использованием ИК-спектрометра Bruker Vertex 80 с разрешением лучше $0.1\,cm^{-1}$. Однако линии поглощения, соответствующие $f-f$-переходам в ионах редкоземельных элементов в наночастицах, как правило, значительно шире, чем в монокристаллах. Этот факт затрудняет идентификацию спектральных линий и построение точной схемы штарковских уровней для иона редкоземельного элемента.

В связи с возможными практическими применениями и противоречивыми спектроскопическими данными, известными из литературы, мы провели исследование с целью уточнения энергий штарковских уровней иона Er^{3+} в кристалле $KY_3F_{10}:Er^{3+}$. В настоящей работе мы применили метод фурье-спектроскопии, который использует шкалу волновых чисел, откалиброванную по всему спектральному диапазону относительно частоты стабилизированного He–Ne-лазера, что позволяет точно определять частоты спектральных линий.

Эксперимент

Кристаллы $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (0.01 и 2 at.%) выращивали из расплава методом Бриджмена в атмосфере CF_4 по модифицированной методике [15]. В качестве исходных реактивов использовали YF_3, ErF_3 (99.99 %, Lanhit, Ltd) и KF^*HF, полученный лабораторным методом [16]. По данным рентгенофазового анализа выращенные кристаллы были однофазны, принадлежали к пр. гр. $Fm-3m$ с параметром решетки 11.538(1) Å, что хорошо совпадает с данными базы ICDD (PDF #75-3059).

Выращенные монокристаллы обладали хорошим оптическим качеством. Из этих кристаллов были вырезаны и отполированы пластины толщиной 10.3 mm и 0.8 mm для $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (0.01 at.%) и $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (2 at.%), соответственно. Оптические спектры регистрировались с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR в спектральном диапазоне 6000–23000 cm^{-1} с разрешением до 0.01 cm^{-1} для спектров пропускания и до 0.2 cm^{-1} для спектров люминесценции. Образец был помещен в криостат замкнутого цикла Sumitomo SHI RP-082E2S. Измерения проводились в диапазоне температур от 4 до 300 K. Температура измерялась с помощью калиброванного диодного датчика LakeShore DT-670, расположенного в непосредственной близости от образца. Регистрация и контроль температуры с точностью ±0.05 K осуществлялись с использованием термоконтроллера LakeShore Model 335. Люминесценция образца возбуждалась многомодовым диодным лазером с полосой излучения 765–830 nm по уровню одной десятой от максимальной мощности ($\lambda_{max} = 810$ nm). Интегральная мощность излучения была определена с помощью калориметрического измерителя мощности лазерного излучения Gentec PS-310WB и составила 20 mW. Для уменьшения тепловой нагрузки на образец использовался нейтральный светофильтр НС-13. Образец был плотно обернут металлическим индием и помещен за полированный холодный двойной экран с небольшими отверстиями для ввода и вывода лазерного луча.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведены спектры пропускания кристалла $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (0.01 at.%) в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} при различных температурах. Обозначения, которые используются в настоящей работе, представлены на схеме (рис. 1, *b*). Штарковские уровни основного мультиплета $^4I_{15/2}$ обозначены арабскими цифрами (1, 2, 3, ...), а уровни возбужденных мультиплетов — заглавными латинскими буквами (A, B, C, ...). Наблюдаемые переходы обозначены сочетанием соответствующих цифры и буквы, например, 1A, 1B и т.д. Как видно на рис. 1, *a*, с понижением температуры спектральные линии сужаются, при этом интенсивность одних линий увеличивается (например, 1A, 1B), а других

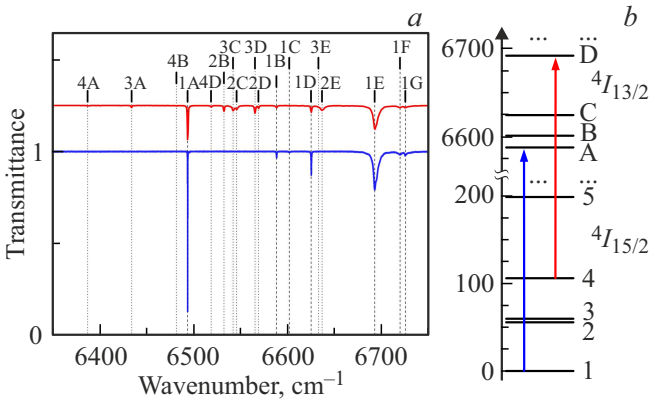


Рис. 1. (*a*) Спектры пропускания кристалла $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (0.01 at.%) в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} при $T = 4$ K (синий) и $T = 50$ K (красный). (*b*) Схема, поясняющая наблюдаемые переходы.

уменьшается (например, 2B, 2C). Дело в том, что с понижением температуры заселенность возбужденных штарковских уровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} уменьшается в соответствии с законом Больцмана, и, как следствие, уменьшается интенсивность соответствующих линий. Используя этот подход для анализа температурной зависимости спектров поглощения в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, мы определили энергии всех семи штарковских уровней возбужденного мультиплета $^4I_{13/2}$ и четырех штарковских уровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в $KY_3F_{10}:Er^{3+}$.

Аналогичным образом был проведен анализ температурной зависимости спектров пропускания кристалла $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (2 at.%) в области переходов в ближней инфракрасной и видимой областях спектра (рис. 2). Поясним необходимость использования высокотемпературного спектра ($T = 290$ K) пропускания для идентификации линий в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (рис. 2, *d*). При низкой температуре видна одна слабая линия в спектре пропускания, которая относится к переходу с уровня 1 мультиплета $^4I_{15/2}$ на уровень A мультиплета $^4S_{3/2}$ на (рис. 2, *d*). Положение уровня A мультиплета $^4S_{3/2}$ также подтверждается по линии 2A. Значение энергии уровня B мультиплета $^4S_{3/2}$ найдено по положению линий 3B и 4B.

Спектроскопические данные, полученные в настоящей работе и известные из литературы, приведены в таблице. Как отмечалось выше, в статье [14] был использован метод фурье-спектроскопии, но поскольку линии поглощения для наночастиц оказались на порядок шире, чем в исследованиях на монокристаллах, то нам удалось существенным образом уточнить энергетическую схему штарковских уровней ионов Er^{3+} в кристалле $KY_3F_{10}:Er^{3+}$.

Вследствие значительного уширения линий при температурах выше 120 K не удалось построить полную схему штарковских уровней основного мультиплета

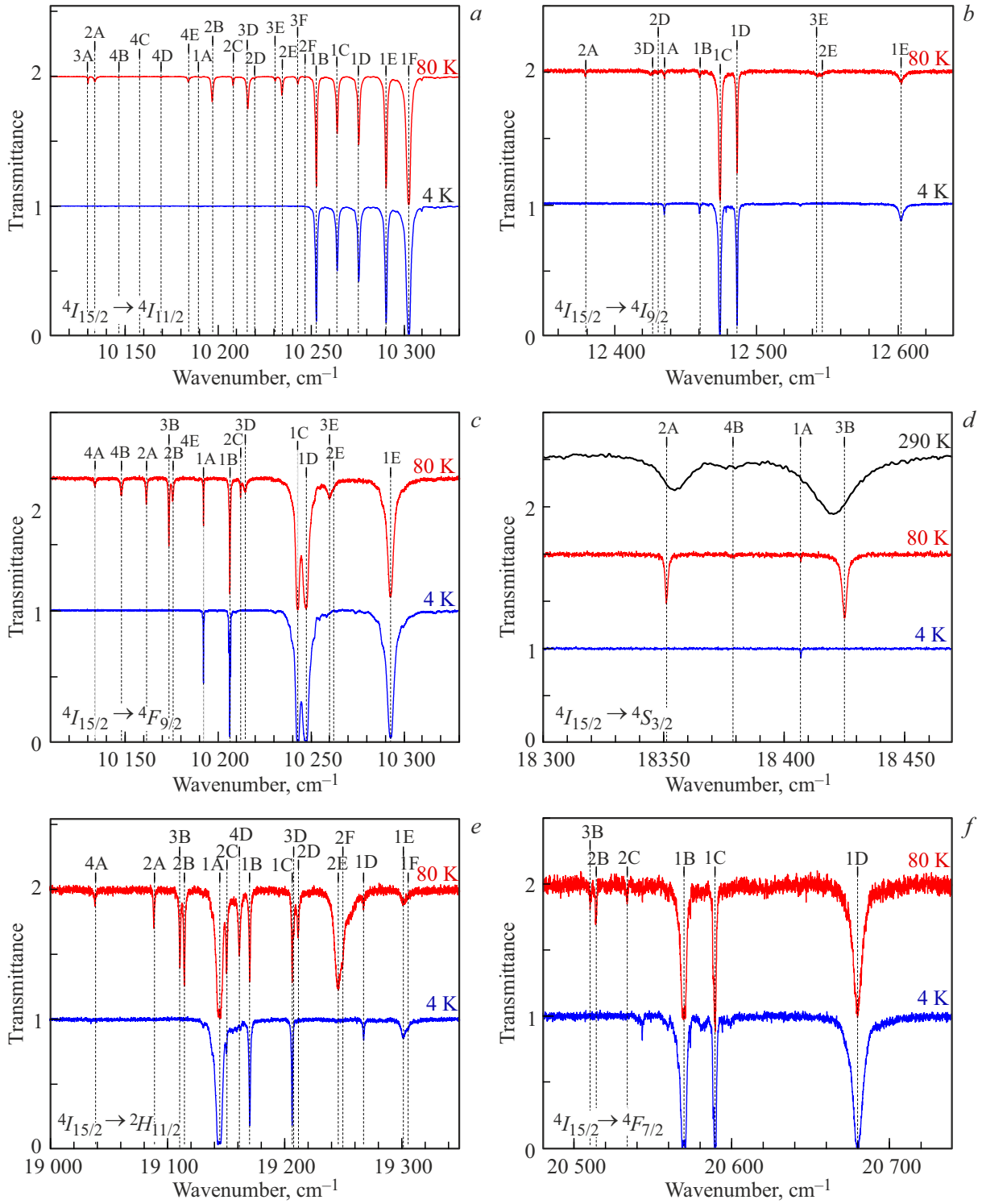


Рис. 2. Спектры пропускания кристалла $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (2 at.%) в областях переходов (*a*) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, (*b*) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, (*c*) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, (*d*) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$, (*e*) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, (*f*) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ в ионе Er^{3+} при $T = 4$ K (синий) и $T = 80$ K (красный).

$^4I_{15/2}$ иона Er^{3+}. В связи с этим мы зарегистрировали спектры фотолюминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (2 at.%). Рисунок 3 демонстрирует спектры люминесценции при низких температурах (4 и 100 K) в области переходов $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (рис. 2, *a*) и $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (рис. 2, *b*) в ионе Er^{3+}. Следует отметить, что используемый диодный лазер обладает широкой полосой излучения (765–830 nm), коротковолновая часть которой обеспечивает заселение уровня $^4I_{9/2}$. Заселение уровней $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ происходит в процессе безызлучательной

Значения энергий (cm^{-1}) штарковских уровней иона Er^{3+} в кристаллах $KY_3F_{10}:Er^{3+}$, определенные при температуре 50 K

Уровень	№	Данная работа	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]
$^4I_{15/2}$	1	0	0	0	0	0	0
	2	55.7	49	56	57	58	58
	3	59.7	58	106	61	62	62
	4	106.1	110	196	106	107	108
	5	199	205	228	203	211	203
	6	228	233	296	230	226	233
	7	290	273	320	293	298	302
	8	325	302	346	338	324	330
$^4I_{13/2}$	A	6494.2	6498	6484	6498	6498	6494
	B	6588.4	6591	6510	6592	6591	6590
	C	6601.9	6606	6582	6606	6604	6604
	D	6625.1	6626	6596	6628	6627	6628
	E	6692.5	6698	6617	6697	6693	6695
	F	6719.3	6698	6687	6721	6720	—
	G	6725	6727	6711	6727	6726	6725
$^4I_{11/2}$	A	10189.5	10192	10205	10193	10190	10185
	B	10252.9	10258	10252	10256	10256	10253
	C	10264	10270	10264	10267	10273	10262
	D	10275.5	10282	10277	10279	10288	10282
	E	10290.4	10296	10291	10291	10299	10293
	F	10302.6	10309	10302	10305	10309	10304
$^4I_{9/2}$	A	12435.9	—	12458			—
	B	12461	—	12467			—
	C	12475.2	12473	12480			12476
	D	12487.1	—	12563			12488
	E	12603	—	12621		12621	—
$^4F_{9/2}$	A	15269.6	15273	15275	15274	15277	15269
	B	15295.5	15299	15302	15300	15303	15296
	C	15361.6	15365	15366	15366	15369	15363
	D	15370.1	15374	15373	15374	15377	15370
	E	15452.6	15467	15459	15457	15460	15455
$^4S_{3/2}$	A	18407	18418	18411	18413	18406	18427
	B	18485	18493	18486	18490	18485	18496
$^2H_{11/2}$	A	19145.1	19150			19155	19146
	B	19170.6	19176			19168	19174
	C	19206.9	19213			19181	19210
	D	19257	19275			19217	19249
	E	19268	19309			19278	—
	F	19300	19314			19313	19306
$^4F_{7/2}$	A	—	20550			20550	20542
	B	20569.7	20575			20581	20572
	C	20589.4	20595			20602	20591
	D	20680.1	20686			20692	20683
$^4F_{5/2}$	A	22232	22239			22239	22234
	B	—	22239			22245	—
	C	22282	22289			22295	22285

релаксации. При этом из-за возможного нагрева образца под действием лазерного излучения температура в области возбуждения может превышать температуру, регистрируемую датчиком. Для задачи определения энергий штарковских уровней основного мультиплета точное знание температуры не важно, используется заметное сужение линий в спектрах люминесценции при понижении температуры. Данные, полученные из анализа температурной зависимости спектров поглощения, были использованы для идентификации линий в спектрах люминесценции. В результате были определены энергии всех восьми штарковских уровней ос-

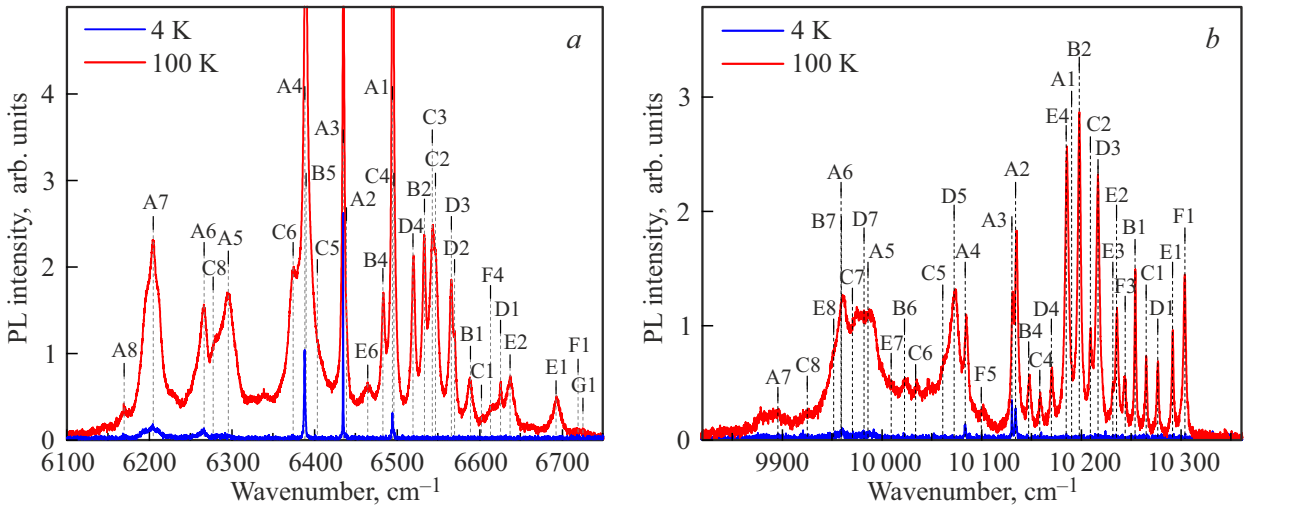


Рис. 3. Спектры люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (2 at.%) в области переходов (*a*) $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и (*b*) $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+}, зарегистрированные при температурах 4 и 100 K.

новного мультиплета $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (таблица).

Заключение

Монокристаллы $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ были впервые исследованы методом фурье-спектроскопии высокого разрешения. Анализ температурной зависимости широкодиапазонных спектров пропускания и люминесценции в области переходов $^4I_{15/2} \leftrightarrow {}^4I_{13/2,11/2}$ кристалла $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ позволил существенно уточнить и дополнить энергетическую схему штарковских уровней иона Er^{3+}. Результаты работы могут быть использованы для оценки возможности применения $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ в качестве эффективной лазерной среды, а также перспективного материала для люминесцентных сенсоров температуры.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственных заданий Минобрнауки РФ для Института спектроскопии Российской Академии Наук № FFUU-2024-0004 (Т.А. Иголкина, Н.Н. Кузьмин), № FFUU-2025-0004 (Е.П. Чукалина, М.Н. Попова) и НИЦ „Курчатовский институт“ с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Структурная диагностика материалов“ Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники в части получения кристаллических образцов (Д.Н. Каримов).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Toncelli, L. Bonelli, R. Faoro, D. Parisi, M. Tonelli. Opt. Mater., **31** (8), 1205 (2009). DOI: 10.1016/j.optmat.2008.12.016
[2] T. Pang, W. Cao, M. Xing, X. Luo, X. Yang. Opt. Mater., **33** (3), 485 (2011). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.10.037
[3] P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorge, J. Bengoechea, U. Weichmann. Opt. Lett., **32** (11), 1462 (2007). DOI: 10.1364/OL.32.001462
[4] 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
[5] Y. Dong, S.T. Li, X.H. Zhang. Laser Phys. Lett., **9** (2), 116 (2012). DOI: 10.1002/lapl.201110105
[6] M. Chen, P. Loiko, J.M. Serres, S. Veronesi, M. Tonelli, M. Aguilo, F. D'ıaz, 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
[7] 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
[8] M. Diab, K.N. Boldyrev, M.N. Popova. Opt. Mater., **160**, 116676 (2025). DOI: 10.1016/j.optmat.2025.116676
[9] S. Khiari, F. Bendjedaa, M. Diaf. Opt. Phot. J., **3**, 13 (2013). DOI: 10.4236/opj.2013.31003
[10] E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher. In: *Proc. Int. Symp. Meeting Rare Earth Spectrosc.*, ed. by B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Legendziewicz, W. Strek (Worlds Scientific Publishing Co. Pe. Ltd, Singapore, 1984), p. 134.
[11] Р.Ю. Абдулсабиров, А.В. Винокуров, В.А. Иваньшин, И.Н. Куркин, Е.А. Пудовик, А.Л. Столов, Ш.И. Ягудин. Опт. и спектр., **63**, 97 (1987) [R.Yu. Abdulsabirov, A.V. Vinokurov, V.A. Ivanshin, I.N. Kurkin, E.A. Pudovik, Sh. I. Yagudin. Opt. Spectrosc., **63**, 55 (1987)].
[12] E. Boulma, M. Diaf, J.P. Jouart, M. Bouffard, J.L. Doualan, R. Moncorgé. J. Phys.: Condens. Matter., **18**, 6721 (2006). DOI: 10.1088/0953-8984/18/29/012

[13] C. Labbe, J.L. Doualan, R. Moncorgé, A. Braud, P. Camy. Opt. Mat., **79**, 279 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2018.03.058
[14] P.S. Solanki, S. Balabhadra, M.F. Reid, J.-P.R. Wells. J. Lumin., **251**, 119126 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119126
[15] D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, N.A. Arkharova, A.G. Ivanova, A.G. Savelyev, N.I. Sorokin, P.A. Popov. Crystals, **11**, 285 (2021). DOI: 10.3390/cryst11030285
[16] Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская, В.В. Гребенев. Кристаллография, **68** (1), 131 (2023). DOI: 10.31857/S0023476123010125 [D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, V.V. Grebenev. Crystallogr. Rep., **68**, 147 (2023). DOI: 10.1134/S1063774523010121].