

К 55-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА СПЕКТРОСКОПИИ РАН (ИСАН)

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Спектроскопия высокого разрешения функциональных диэлектриков с редкоземельными ионами

М.Н. Попова, М. Диаб, К.Н. Болдырев

Представлен краткий обзор недавних работ, выполненных в Институте спектроскопии РАН (ИСАН) методом широкодиапазонной оптической фурье-спектроскопии высокого разрешения, по исследованию кристаллов, легированных редкоземельными ионами. Приводятся результаты изучения неоднородного уширения и тонкой структуры линий в спектрах поглощения и люминесценции кристаллов с редкоземельными ионами, вызванных случайными деформациями, изотопической структуры в спектрах люминесценции, связанной с изотопами матрицы, антипересечений сверхтонких уровней кристалла в магнитном поле. Показано, что сверхтонкая структура в спектрах люминесценции может быть использована для реализации люминесцентного термометра в области сверхнизких температур.

Ключевые слова: спектры кристаллов с редкоземельными ионами, деформационные расщепления, сверхтонкая структура, антипересечения уровней, фотолюминесценция, фурье-спектроскопия высокого разрешения, люминесцентный криотермометр

PACS numbers: 71.70. – d, 78.20.Bh, 78.40.Na, 78.55.Hx, 78.90. + t

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.07.039714>

Содержание:

1. Введение (1177).
 2. Методы исследования (1178).
 3. Деформационная тонкая структура спектральных линий (1178).
 4. Спектроскопия высокого разрешения кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1179).
 - 4.1. Сверхтонкая и изотопическая структура в спектрах люминесценции.
 - 4.2. Люминесценция кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в магнитном поле. Дистанционный датчик магнитного поля.
 - 4.3. Антипересечения сверхтонких уровней.
 5. Люминесцентная криотермометрия (1182).
 6. Заключение (1183).
- Список литературы (1184).

1. Введение

В Институте спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) с самого его основания в 1968 г. предпринима-

лись последовательные усилия для освоения и развития метода фурье-спектроскопии высокого разрешения. Основатель и первый директор ИСАН Сергей Леонидович Мандельштам, ещё будучи заведующим Лабораторией спектроскопии в Физическом институте им. П.Н. Лебедева Академии наук (АН) СССР (ФИАН), в 1958 г. инициировал работы по созданию первого советского фурье-спектрометра высокого разрешения. В то время достижения в этой области были только в Лаборатории Эмэ Коттон во Франции (Pierre Jacquinot, Pierre и Janine Connes). В результате работ в ФИАН, Комиссии по спектроскопии, ИСАН, ЦКБ Уникального приборостроения АН СССР были спроектированы, изготовлены и установлены в ИСАН уникальные инфракрасные фурье-спектрометры высокого разрешения ($0,005\text{ см}^{-1}$) УФС-01 (1968 г.) [1] и УФС-02 (1984 г.) [2, 3].

Фурье-спектрометры обладают рядом преимуществ перед сканирующими приборами. Это хорошо известные выигрыши: мультиплексный (Фелжета), в светосиле (Жакино), в точности шкалы волновых чисел (Конна) [4]. В отличие от интерферометра Фабри–Перо, современный фурье-спектрометр обладает практически неограниченной свободной областью дисперсии. Причём во всей спектральной области привязка по частоте осуществляется с помощью хорошо стабилизированного по частоте лазера, что снимает проблемы, связанные с градуировкой по частоте, возникающие в лазерной спектроскопии. Все перечисленные выигрыши в полной мере реализуются при регистрации протяжённых спектров, богатых узкими линиями, — спектров атомов, молекул, редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллах. В твердотельных исследованиях спектроскопия высокого разрешения вос-

М.Н. Попова^(1,а), М. Диаб^(1,2,б), К.Н. Болдырев^(1,с)

⁽¹⁾ Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва,
Российская Федерация

⁽²⁾ Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
Институтский пер. 9, 141701 Долгопрудный, Московская обл.,
Российская Федерация

E-mail: ^(а) popova@isan.troitsk.ru, ^(б) diab.m@phystech.edu,
^(с) kn.boldyrev@gmail.com

Статья поступила 11 марта 2024 г.,
после доработки 3 июля 2024 г.

требуется в изучении материалов для устройств квантовой информатики, сенсорики, фотоники, приборов фотовольтаики. Она открывает новые возможности в исследовании фазовых переходов различной природы, в поиске и изучении новых материалов и новых явлений.

В ИСАН широкодиапазонная фурье-спектроскопия высокого разрешения применяется для исследования электронных и фононных спектров кристаллов с РЗ ионами и ионами переходных металлов, в том числе магнитных, гибридных перовскитов, алмазов с центрами окраски. Работы ведутся в сотрудничестве с теоретиками (в основном это группа Б.З. Малкина в Казанском федеральном университете). В данной статье мы остановимся на недавних исследованиях диэлектриков с РЗ ионами. Кристаллы, легированные РЗ элементами, обладают очень узкой однородной и неоднородной шириной линии $4f^n - 4f^n$ оптических переходов, поскольку $4f^n$ электронная оболочка хорошо экранирована от влияния кристаллического окружения заполненными $5s$ - и $5p$ -оболочками. Узкие спектральные линии позволяют зондировать окружение РЗ иона в кристалле, получать информацию о дефектах, изучать тонкие физические эффекты в кристаллах. $4f^n - 4f^n$ переходы охватывают весь видимый и инфракрасный диапазоны, для их исследования адекватен метод широкодиапазонной фурье-спектроскопии высокого разрешения.

В статье даётся краткий обзор недавних результатов по исследованию неоднородного уширения и тонкой структуры спектральных линий, вызванных случайными деформациями в кристалле, эффектов в спектрах люминесценции, обусловленных изотопическим беспорядком в кристаллической решётке, сверхтонких взаимодействий для кристалла в магнитном поле. Представлены также первые результаты по температурным зависимостям сверхтонкой структуры (СТС) в спектрах люминесценции, которые могут лечь в основу создания люминесцентных термометров для дистанционного измерения сверхнизких температур. Мы работаем на уникальной научной установке ИСАН, более подробно о ней см. в разделе 2.

2. Методы исследования

Все экспериментальные результаты получены на уникальной научной установке (УНУ), созданной в Лаборатории фурье-спектроскопии ИСАН на базе фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS125HR [5], не имеющей аналогов в мире. Недавно проведена масштабная опытно-конструкторская работа по модернизации УНУ. Установка даёт возможность регистрировать спектры поглощения/отражения/поляризации/люминесценции в терагерцовом, инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах ($10 - 50000 \text{ см}^{-1}$) в области температур $1,5$ (откачка паров гелия) — 650 К с разрешением до $0,0006 \text{ см}^{-1}$ (18 МГц). Современный кремниевый фотоумножитель (SiPM) с низкими темновыми шумами позволяет регистрировать очень слабые сигналы (комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция). В терагерцовой области в качестве приёмника используются гелиевые болометры. Криостат замкнутого цикла Sumitomo SHI SRP092 предназначен для проведения оптических экспериментов при температурах до $2,5 \text{ К}$ в магнитном поле до $1,2 \text{ Тл}$. Вакуумная трёхосевая адаптация криостата сильфонного типа позволяет ориентировать криостат в оптическом пучке с высокой точностью.

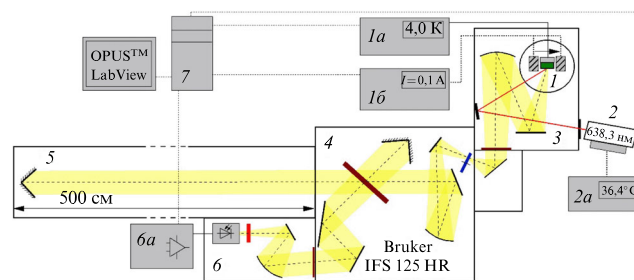


Рис. 1. Схема установки: 1 — криостат с электромагнитом (штриховка на сером фоне), 1а — температурный контроллер, 1б — источник тока для электромагнита; 2 — температурно стабилизированный диодный лазер, 2а — температурный контроллер и источник тока для лазера; 3 — люминесцентный модуль; 4–5 — фурье-спектрометр с подвижным зеркалом 5; 6 — модуль регистрации люминесценции, 6а — предусилитель и аналого-цифровой преобразователь; 7 — рабочая станция для вычисления спектров и автоматического контроля магнитного поля и температуры.

3. Деформационная тонкая структура спектральных линий

В реальных кристаллах всегда присутствуют дефекты, собственные или из-за специально вводимых примесей. Такие дефекты, помимо локального возмущения структуры решётки, индуцируют дальнедействующие внутренние деформационные поля. Случайные деформации существенно изменяют магнитные, диэлектрические, упругие и оптические свойства кристаллов. В частности, они влияют на процессы, нарушающие когерентность в устройствах квантовой информатики [6]. В спектрах кристаллов дефекты кристаллической решётки вызывают неоднородное уширение. Неоднородное уширение подробно исследовано экспериментально и теоретически для переходов между невырожденными уровнями примесных центров [7–9]. В фундаментальной работе Стоунхэма [10] в приближении упругого континуума построена статистическая теория формы неоднородно уширенной бесфононной линии синглет-синглетного перехода в активаторном центре кристалла с малой концентрацией дефектов. В случае некрамеровского вырожденного уровня деформации, понижающие симметрию центра, расщепляют уровень. Вследствие этого, в частности, наблюдался дублет в спектре кристалла $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ вместо сверхтонкой структуры (СТС) из шести компонент [11]. Интересно, что улучшение технологии роста позволило получить кристалл, в спектре которого появилась хорошо разрешённая СТС. Увеличенный центральный интервал СТС свидетельствовал о небольших остаточных деформациях [12]. Такой увеличенный центральный интервал СТС наблюдался позже в спектрах шеелита $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ [13].

Мы провели систематическое исследование формы линий переходов с участием вырожденных уровней в примесных РЗ центрах различной симметрии для некрамеровских и крамеровских РЗ ионов в кристаллах. Деформационная тонкая структура (дублетная, триплетная) наблюдалась в оптических спектрах высокого разрешения активированных РЗ ионами кристаллов со структурами шеелита [14, 15], эльпасолита [16], циркона [17]. На рисунке 2 показана линия в спектре поглощения кристалла $\text{LiLuF}_4:\text{Pr}^{3+}$ [18], соответствующая переходу из

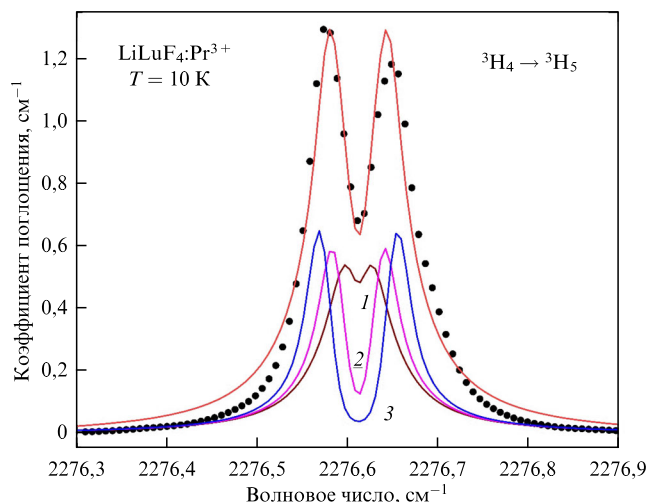


Рис. 2. Форма линии (точки — эксперимент, сплошные линии — расчёт), соответствующей переходам в σ -поляризации ($\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$) ионов Pr^{3+} из основного состояния $\Gamma_2(^3\text{H}_4)$ на возбуждённый дублет $\Gamma_{34}(^3\text{H}_5)$ в кристалле $\text{LiLuF}_4:\text{Pr}^{3+}$. $T = 10$ К. Линии 1, 2 и 3 — спектральные огибающие переходов между электронно-ядерными состояниями с проекциями спина ядра $|m| = 1/2, 3/2$ и $5/2$ соответственно [15].

основного синглетного состояния на возбуждённый дублет. Как и в упомянутом выше случае спектра кристалла $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$, вместо сверхтонкой структуры из шести компонент наблюдается дублет.

Наши коллеги из Казанского Федерального университета (группа Б.З. Малкина) построили функцию распределения случайных деформаций, индуцированных точечными дефектами в упруго анизотропном континууме и разработали методику моделирования формы спектральных линий [15, 17]. Результаты моделирования одной из линий вместе с экспериментальными данными приведены на рис. 2. В недавних работах [18, 19] исследованы деформационные расщепления в спектрах псевдокубического перовскита LaAlO_3 , легированного ионами Ho^{3+} [18] или Tm^{3+} [19]. Особенность этого кристалла — в наличии двойниковых доменов, границы которых служат дополнительным источником случайных деформаций. Недавнее наблюдение деформационных расщеплений в спектрах люминесценции [19] открывает путь к созданию дистанционных люминесцентных сенсоров деформаций.

4. Спектроскопия высокого разрешения кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$

Кристаллы двойного фторида лития-иттрия со структурой шеллита, легированные редкоземельными ионами, $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$, применяются в качестве рабочих сред для многочастотных лазеров [20–23] и задающих генераторов мощных лазерных систем [24], они также рассматриваются для применений в современных устройствах квантовых технологий, таких как квантовая память и квантовые сенсоры [25–32]. Следует также отметить, что кристаллы $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ известны как модельные системы для изучения различных взаимодействий и квантовых явлений [3, 33–45], чему способствует рекордно малое неоднородное уширение спектральных линий РЗ ионов в этих кристаллах [26, 44].

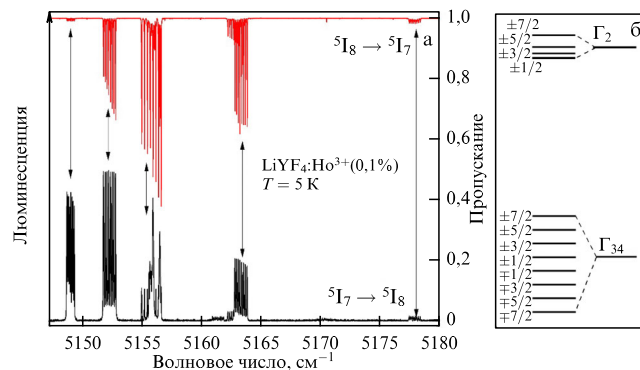


Рис. 3. (а) Спектры поглощения (верхний красный) и люминесценции (нижний чёрный, $\lambda_{\text{возб}} = 638,3$ нм) в области переходов между основным $^5\text{I}_8$ и первым возбуждённым $^5\text{I}_7$ мультиплетами иона Ho^{3+} в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0,1 ат. %) при температуре 5 К. (б) Схема, поясняющая СТС дублетных Γ_{34} и синглетных Γ_1 или Γ_2 электронных уровней иона Ho^{3+} . В отсутствие магнитного поля сверхтонкие подуровни вырождены по проекциям ядерного спина $\pm m$ (указаны слева).

4.1. Сверхтонкая и изотопическая структура в спектрах люминесценции

Интерес к сверхтонкой структуре (СТС) в спектрах кристаллов, обусловленной взаимодействием электронов с магнитным дипольным и электрическим квадрупольным моментами ядра, возродился в последнее время в связи с перспективностью использования СТС в квантовых технологиях, в частности, для построения Λ -систем для квантовой памяти [46, 47]. Ранее СТС подробно исследовалась в спектрах поглощения (см., например, [3, 12, 14, 41, 48–53]). СТС в спектрах люминесценции открывает новые возможности, например, в области создания дистанционных сенсоров. Недавно нам удалось впервые наблюдать СТС в спектре люминесценции кристалла [32, 54]. СТС наблюдалась на многих люминесцентных переходах в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$.

Рисунок 3а показывает спектральную область переходов в поглощении (верхний спектр) и люминесценции (нижний спектр) между основным $^5\text{I}_8$ и первым возбуждённым $^5\text{I}_7$ мультиплетами иона Ho^{3+} . Видна хорошо разрешённая СТС линий. СТС в спектрах поглощения кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ была детально изучена ранее [3, 41, 48, 49]. Волновые функции штарковских уровней иона Ho^{3+} преобразуются по одномерным Γ_1 и Γ_2 и двумерному Γ_{34} неприводимым представлениям точечной группы симметрии S_4 позиции гольмия, замещающего иттрий в LiYF_4 . В нулевом магнитном поле уровни Γ_{34} обладают восьмикомпонентной эквидистантной магнитной СТС, возникающей в результате взаимодействия 4f-электронов с магнитным моментом ядра гольмия со спином $I = 7/2$. Каждая сверхтонкая компонента двукратно вырождена: состояния $|\Gamma_3, m\rangle$ и $|\Gamma_4, -m\rangle$ имеют одинаковую энергию (здесь m — компонента ядерного момента I вдоль кристаллографической оси c , $-7/2 \leq m \leq 7/2$) [3, 48]. Для невырожденных электронных состояний Γ_1 и Γ_2 магнитная СТС в первом приближении запрещена. Электрическое 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 СТС уровней Γ_{34} [41].

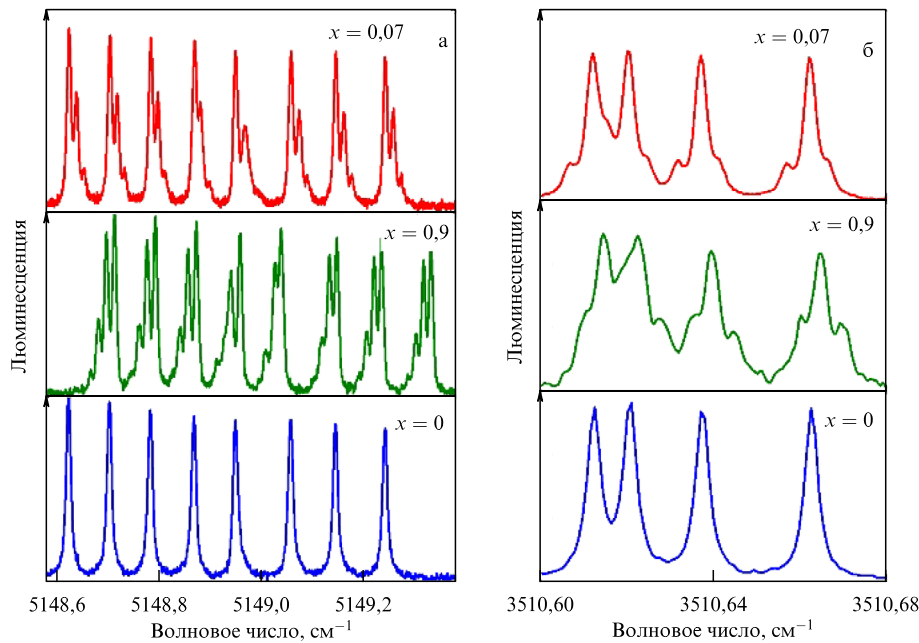


Рис. 4. Изотопическая структура в спектрах люминесценции кристаллов ${}^7\text{Li}_{1-x}{}^6\text{Li}_x\text{YF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0,1 ат. %) с $x = 0,07$ (естественное содержание изотопов лития), $x = 0,9$ и $x = 0$. Области переходов (а) ${}^5\text{I}_7\text{G}_{34}(5155,75\text{ см}^{-1}) \rightarrow {}^5\text{I}_8\text{G}_2(6,85\text{ см}^{-1})$ и (б) ${}^5\text{I}_6\text{G}_1(8673,4\text{ см}^{-1}) \rightarrow {}^5\text{I}_7\text{G}_1(5162,8\text{ см}^{-1})$. $T = 6\text{ К}$, $\lambda_{\text{возб}} = 638,3\text{ нм}$.

Отметим, что в $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ люминесценция наблюдается и на переходах между возбуждёнными мультиплетами, что расширяет область её применения. Так, люминесценция на переходах ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ и ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ попадает в U- и S-диапазоны прозрачности оптических волокон соответственно и может быть использована для создания дистанционных сенсоров. В переходе ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$, который невозможно исследовать в поглощении, наблюдаются рекордно узкие линии с шириной на полувысоте $0,002\text{--}0,003\text{ см}^{-1}$.

Ранее в спектрах поглощения $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ была обнаружена тонкая структура сверхтонких компонент и было показано, что она обусловлена изотопическим беспорядком в литиевой подрешётке [42, 55]. Из-за различия масс изотопов лития амплитуды их нулевых колебаний различаются, что приводит к разным положениям равновесия ближайших ионов фтора (за счёт ангармонизма колебаний) и, таким образом, к зависимости кристаллического поля для иона Ho^{3+} от изотопического состава лития в его ближайшем окружении. Такая же тонкая структура сверхтонких компонент наблюдается и в спектрах люминесценции: примеры даны на рис. 4. Изотопический беспорядок в кристалле-матрице даёт вклад и в неоднородное уширение линий [26, 43, 44, 56].

4.2. Люминесценция кристаллов ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в магнитном поле.

Дистанционный датчик магнитного поля

Двукратно вырожденные сверхтонкие уровни расщепляются во внешнем магнитном поле B , направленном вдоль оси c кристалла, на величину $g_{\parallel}\mu_B B$, где $\mu_B = 0,4669\text{ см}^{-1}\text{ Тл}^{-1}$ — магнетон Бора и g_{\parallel} — g -фактор дублета. Заметим, что g -фактор пропорционален сверхтонкому интервалу $\Delta_{\text{СТС}}$: $|g_{\parallel}| = 2g_0\Delta_{\text{СТС}}/A_J$, где g_0 — фактор Ланде, а A_J — магнитная сверхтонкая постоянная [3]. Карта интенсивностей в координатах магнитное поле — волновое число на рис. 5 для люминесцентного перехода с ни-

жайшего по энергии уровня мультиплета ${}^5\text{I}_7$ ($5152,3\text{ см}^{-1}$, G_2) на основной уровень (${}^5\text{I}_8$, 0 см^{-1} , G_{34}) наглядно показывает, как ведёт себя СТС линии в магнитном поле $B_{\parallel c}$. Поскольку начальный уровень перехода — синглет, наблюдаемая СТС ($\Delta_{\text{СТС}} = 0,148\text{ см}^{-1}$) и g -фактор ($g_{\parallel} = 13,4$) отражают соответствующие параметры основного уровня. Люминесцентные переходы с синглетов на основной дублет, обладающий большим g -фактором, можно использовать для дистанционного зондирования магнитного поля. Ещё больший g -фактор можно получить для дублет-дублетных переходов при сложении g -факторов участвующих в переходе уровней. Привлекательна линия $6085,85\text{ см}^{-1}$, попадающая в U-диапазон прозрачности оптических волокон. Она соответствует переходу ${}^5\text{I}_5\text{G}_{34}(11241,6) \rightarrow {}^5\text{I}_7\text{G}_{34}(5155,75)$ и расщепляется в соответствии с суммой g -факторов $g_{\parallel}(11241,6) + g_{\parallel}(5155,75) = 8,1 + 6,8 = 14,9$. Оценки показывают, что с её помощью можно измерить величину магнитного поля с точностью $\delta B \approx 17\text{ мкТл}$ [32] (для сравнения: магнитное поле Земли — $30\text{--}50\text{ мкТл}$ в зависимости от широты).

4.3. Антипересечения сверхтонких уровней

Антипересечения играют важную роль в физике. Это явление, когда два собственных значения гамильтониана, зависящие от непрерывного вещественного параметра (например, напряжённости магнитного поля), не могут стать равными по значению ("пересечься"). Антипересечения индуцируются взаимодействием различных подсистем и проявляются в появлении щели в спектре возбуждений системы. Антипересечения сопровождаются формированием связанных мод, перенормировкой энергий и появлением новых ветвей в спектре возбуждений. Важный пример из физики твёрдого тела — поляритоны — связанные состояния электромагнитного поля и собственных возбуждений среды (экситонов, фононов, плазмонов) [57, 58]. Антипересечения, обусловленные электрон-фононным взаимодействием, наблюда-

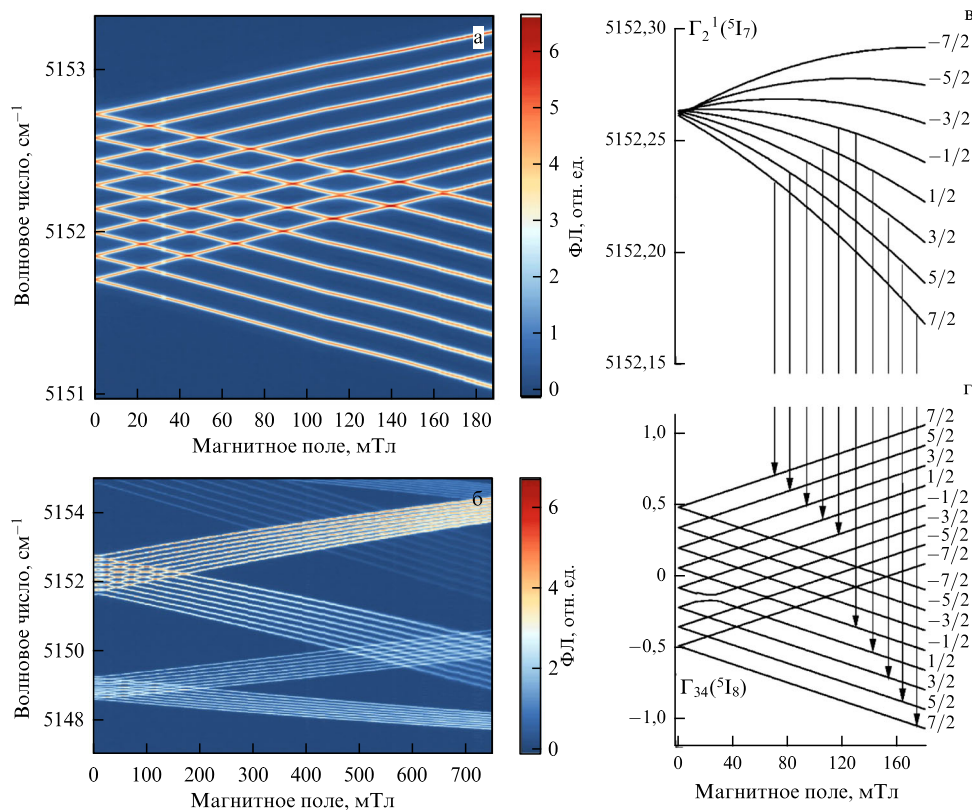


Рис. 5. (а, б) Карты интенсивности люминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ ($T = 10$ К, $\lambda_{\text{возб.}} = 638,3$ нм) в магнитном поле $\mathbf{B}||c$ (а) до 180 мТл в области перехода $^5\text{I}_7\Gamma_2(5152,3 \text{ см}^{-1}) \rightarrow ^5\text{I}_8\Gamma_{34}(0)$. Наблюдаемая СТС и g -фактор отражают соответствующие параметры основного состояния: $\Delta_{\text{СТС}} = 0,148 \text{ см}^{-1}$, $\langle g_{||} \rangle = 13,4$; (б) до 700 мТл. Кроме перехода $^5\text{I}_7\Gamma_2(5152,3 \text{ см}^{-1}) \rightarrow ^5\text{I}_8\Gamma_{34}(0)$ показан переход $^5\text{I}_7\Gamma_{34}(5155,75 \text{ см}^{-1}) \rightarrow ^5\text{I}_8\Gamma_{34}(6,85 \text{ см}^{-1})$. Для него наблюдаемая СТС и g -фактор отражают соответствующие параметры возбуждённого состояния $^5\text{I}_7\Gamma_{34}(5155,75 \text{ см}^{-1})$: $\Delta_{\text{СТС}} = 0,086 \text{ см}^{-1}$, $\langle g_{||} \rangle = 6,1$. (в) Энергии сверхтонких подуровней, участвующих в переходе $^5\text{I}_7\Gamma_2(5152,3 \text{ см}^{-1}) \rightarrow ^5\text{I}_8\Gamma_{34}(0)$, в магнитных полях $\mathbf{B}||c$, полученные путём моделирования [45]. Следует обратить внимание на сильно различающиеся энергетические шкалы для электронных дублета и синглета. Чёрными стрелками показаны разрешённые переходы между сверхтонкими подуровнями (чтобы избежать перегруженности, показаны не все разрешённые переходы).

лись в ряде различных экспериментов методами комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения и отражения [59–63], а также рассеяния нейтронов [64]. Эффект антипересечения из-за взаимодействия магнетона и электронных переходов между штарковскими уровнями РЗ ионов (Tb^{3+}) наблюдался в дальней инфракрасной области спектра граната $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [65].

В работах [32, 45] сообщалось о первом наблюдении антипересечений сверхтонких уровней в оптическом спектре. Явление наблюдалось в спектрах поглощения [45] и люминесценции [32] кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в магнитном поле. Примеры антипересечений даны на рис. 6. Зазоры от 0,01 до 0,06 см^{-1} появляются в точках, где сходятся сверхтонкие уровни с проекциями ядерных спинов, отличающимися на $|\Delta m| = 2$ и $|\Delta m| = 0$.

Антипересечения $|\Delta m| = 2$ обусловлены магнитным сверхтонким взаимодействием во втором порядке:

$$\Delta E_{m^{\pm 2}} = \left(\frac{A_J^2}{2} \right) \times \left\{ \frac{|\sum_k \langle \Gamma_{34}^+, m | J_+ I_- | \Gamma_2^k, m+1 \rangle \langle \Gamma_2^k, m+1 | J_+ I_- | \Gamma_{34}^-, m+2 \rangle|}{E(\Gamma_2^k) - E(\Gamma_{34})} + \frac{|\sum_k \langle \Gamma_{34}^+, m | J_- I_+ | \Gamma_1^k, m-1 \rangle \langle \Gamma_1^k, m-1 | J_- I_+ | \Gamma_{34}^-, m-2 \rangle|}{E(\Gamma_1^k) - E(\Gamma_{34})} \right\}. \quad (1)$$

Величины щелей в точках антипересечений зависят от матричных элементов операторов $J_+ I_-$ и $J_- I_+$ и энергетических расстояний между данным уровнем Γ_{34} и уровнями Γ_2 и Γ_1 соответственно. В случае Γ_{34} -уровней $5155,75 \text{ см}^{-1}$ ($^5\text{I}_7$) и $8685,9 \text{ см}^{-1}$ ($^5\text{I}_6$), люминесцентные переходы с которых показаны на рис. 6а, в и б, г соответственно, имеются близкие уровни как Γ_2 , так и Γ_1 [32] — щели при антипересечениях $\Delta m = 2$ и $\Delta m = -2$ сопоставимы по величине. В точках антипересечений и их окрестностях имеем суперпозицию волновых функций вида $a|\Gamma_{34}^+, m\rangle \pm b|\Gamma_{34}^-, m+2\rangle$. Из такого суперпозиционного состояния разрешены переходы на уровни синглета с проекциями ядерного момента m и $m+2$. Если эти уровни достаточно разделены (достаточно сильное магнитное поле), то наблюдается четырёхкомпонентная структура [45], как на рис. 6г.

Щели, наблюдаемые в пересечениях $\Delta m = 0$, имеют иную природу, они вызваны случайными деформациями кристаллической решётки, всегда присутствующими в кристалле, и отражают качество кристалла (см. раздел 3). Изучая антипересечения сверхтонких уровней в магнитном поле, можно наблюдать чрезвычайно малые деформационные расщепления, что может быть использовано для разработки высокоточных методов контроля качества кристаллов.

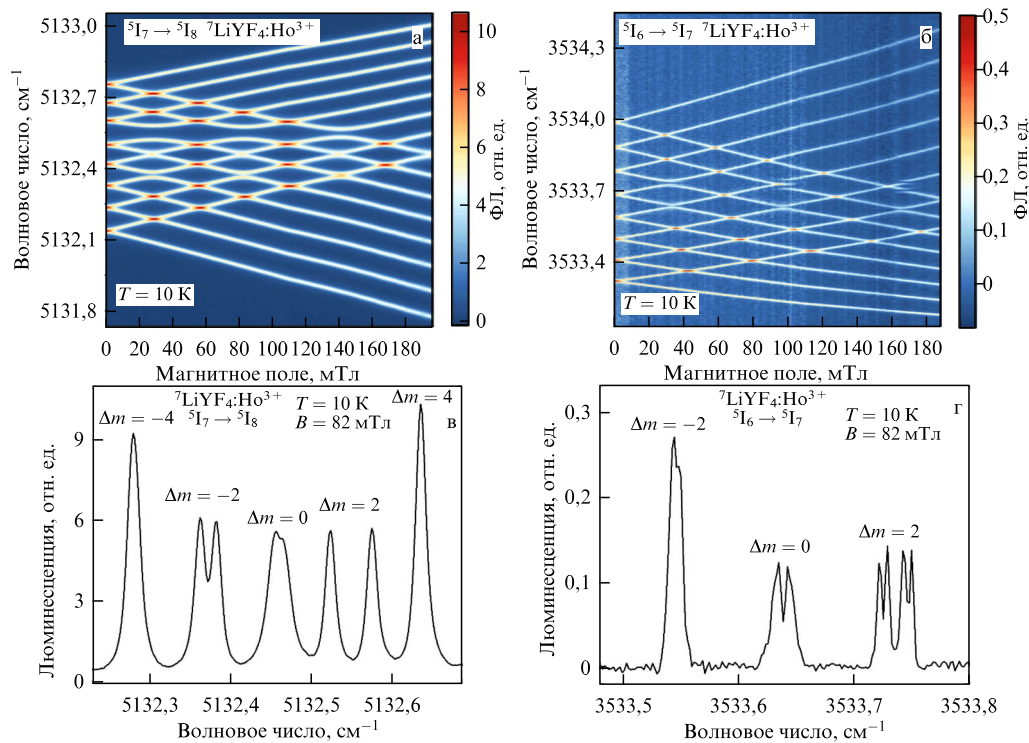


Рис. 6. (а, б) Карты интенсивности люминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в магнитном поле $\mathbf{B}||c$ ($T = 10\text{ K}$, $\lambda_{\text{возб.}} = 638,3\text{ нм}$) для переходов (а) $^5\text{I}_7\text{G}_{34}(5155,75) \rightarrow ^5\text{I}_8\text{G}_2(23,3)$ (линия 5132,5) и (б) $^5\text{I}_6\text{G}_{34}(8685,9) \rightarrow ^5\text{I}_7\text{G}_2(5152,3)$ (линия 3533,6). (в, г) Фрагменты спектров в областях (в) третьего и (г) первого пересечений сверхтонких компонент.

5. Люминесцентная криотермометрия

В последние годы дистанционное измерение температуры по температурно-зависимым характеристикам люминесценции (интенсивности, положению и ширине полос, времени затухания) получило широкое распространение в таких областях, как химические реакции, катализ, микрофлюидика, микро- и нанoeлектроника, фотоника, и особенно биология и медицина [66–68]. В качестве источников люминесценции используют центры окраски в алмазах, квантовые точки в полупроводниках, органические и гибридные люминофоры, а также микро- и нанокристаллы неорганических соединений, содержащих РЗ ионы или ионы переходных металлов. В люминесцентной термометрии хорошо освоен диапазон температур вблизи комнатной температуры и выше, важный для биологии, химии. Однако для современных квантовых технологий, аэрокосмических исследований, кристаллографических измерений на синхротроне актуально измерение криотемпературы.

В области низких температур мало меняются положения и ширины линий люминесценции, но могут существенно изменяться их относительные интенсивности за счёт перераспределения населённостей близких по энергии уровней. Поэтому наиболее адекватным методом измерения криотемператур является больцмановская ратиометрическая термометрия [69]. В этом методе выбираются возбуждённые уровни 1 и 2, разделённые по энергии интервалом $\Delta E = E_2 - E_1$. Их равновесные населённости подчиняются распределению Больцмана

$$\frac{n_2(T)}{n_1(T)} = \left(\frac{g_2}{g_1} \right) \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right),$$

где g_2 и g_1 — кратности вырождения уровней 2 и 1 соответственно, k — постоянная Больцмана. Измеряют относительные интенсивности линий люминесценции LIR (Lines' Intensity Ratio) с выбранных уровней:

$$\text{LIR}(T) \equiv \frac{I_2(T)}{I_1(T)} = \frac{W_2 n_2(T)}{W_1 n_1(T)} = C \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right). \quad (2)$$

Здесь W_2 и W_1 — вероятности задействованных переходов с уровней 2 и 1, $C \equiv W_2 g_2 / W_1 g_1$. Формула (2) справедлива, если 1) реализуется больцмановское распределение и 2) вероятности не зависят от температуры. Оба этих условия не всегда выполняются [69], поэтому при построении больцмановского ратиометрического термометра необходимо провести сравнение экспериментальных значений $\text{LIR}(T)$ с формулой (2).

Важной характеристикой термометра является его абсолютная чувствительность

$$S_a(T) = \frac{dR(T)}{dT}, \quad (3)$$

где $R(T)$ — измеряемая величина. Для сравнения термометров, основанных на различных принципах, используется относительная чувствительность

$$S_r(T) = \frac{1}{R} \frac{dR(T)}{dT}. \quad (4)$$

В случае больцмановского ратиометрического термометра абсолютная чувствительность $S_a(T)$ имеет максимум при $T_m = \Delta E / 2k$. Чем ниже измеряемые температуры (T_m), тем более близкие уровни, с которых регистрируются линии люминесценции, следует выбирать: $\Delta E \sim 2kT_m$. Очевидно, что чем меньше ΔE , тем более

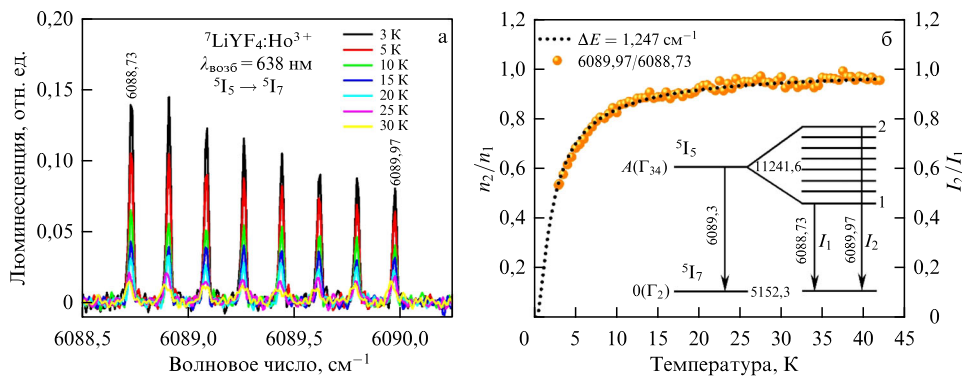


Рис. 7. (а) Спектр люминесценции кристалла ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в области перехода ${}^5\text{I}_5\Gamma_{34}(11241,6) \rightarrow {}^5\text{I}_7\Gamma_2(5152,3)$ в ионе Ho^{3+} ; (б) температурные зависимости отношения I_2/I_1 интегральных интенсивностей высокочастотной и низкочастотной сверхтонких компонент линии люминесценции $6089,3 \text{ см}^{-1}$ ($1,642 \text{ мкм}$) (переход ${}^5\text{I}_5\Gamma_{34}(11241,6) \rightarrow {}^5\text{I}_7\Gamma_2(5152,3)$) (символы) и отношения населённостей n_2/n_1 сверхтонких уровней 2 и 1, разделённых интервалом $1,247 \text{ см}^{-1}$, в предположении Больцмановского распределения (пунктирная линия).

высокое спектральное разрешение требуется для регистрации спектров.

В недавней работе [70] мы предложили пары линий люминесценции кристалла $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Er}^{3+}$ в спектральной области переходов ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в ионе Er^{3+} (область около $1,5 \text{ мкм}$, попадающая в С-окно прозрачности оптического волокна) для реализации Больцмановского люминесцентного ратиометрического криотермометра в диапазоне температур около $20, 40$ и 60 К . Было также показано, что измерение полуширины линии люминесценции с длиной волны $1,538 \text{ мкм}$ (6500 см^{-1}) даёт простой и надёжный способ регистрации температуры в диапазоне от 20 до 90 К .

Для измерения сверхнизких температур ($\leq 2 \text{ К}$) привлекательной представляется идея использовать сверхтонкую структуру. Мы выбрали линию $6089,3 \text{ см}^{-1}$ ($1,642 \text{ мкм}$), в спектре люминесценции кристалла ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, соответствующую переходу ${}^5\text{I}_5\Gamma_{34}(11241,6) \rightarrow {}^5\text{I}_7\Gamma_2(5152,3)$ и попадающую в У-окно прозрачности оптического волокна. Она показана на рис. 7а для нескольких температур. Начальный уровень перехода обладает СТС с рекордно большим интервалом $0,178 \text{ см}^{-1}$. Температурная зависимость отношения интенсивностей крайних по частоте компонент СТС приведена на рис. 7б вместе с Больцмановским отношением населённостей соответствующих уровней. Видно, что при доступных нам температурах (не ниже 3 К) справедливо Больцмановское распределение населённостей сверхтонких компонент уровня. Таким образом, линия $1,642 \text{ мкм}$ может быть перспективна для построения Больцмановского люминесцентного ратиометрического термометра для температур $0,5 - 5 \text{ К}$ ($T_m = 0,9 \text{ К}$).

6. Заключение

Широкодиапазонная фурье-спектроскопия высокого разрешения открыла принципиально новые возможности в твердотельных исследованиях. Представленные выше результаты по спектроскопии кристаллов, легированных РЗ ионами, не могли быть получены никаким другим методом. Обнаружена и изучена тонкая структура линий в спектрах поглощения и люминесценции, обусловленная случайными деформациями кристаллической решётки. На основании этих экспериментальных

результатов построена статистическая теория неоднородного уширения линий переходов с участием симметричных дублетов и триплетов и разработана методика моделирования формы таких линий. Указанные результаты могут быть использованы для оценки качества кристаллов.

В спектрах люминесценции кристаллов впервые наблюдались сверхтонкая структура и изотопическая структура, обусловленная изотопическим беспорядком в кристалле-матрице. Зарегистрирована рекордно узкая линия люминесценции с шириной на полувысоте $0,002 \text{ см}^{-1}$. Эти результаты получены на кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$. Исследовано расщепление линий люминесценции моноизотопного кристалла ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ во внешнем магнитном поле. Показана возможность создания дистанционного люминесцентного датчика магнитного поля, способного обеспечить точность измерения порядка величины магнитного поля Земли.

Впервые зарегистрированы в оптических спектрах и исследованы антипересечения сверхтонких уровней в магнитном поле. Показано, что щели в спектре кристалла ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ при значениях магнитного поля, когда должны были бы пересечься уровни со значениями проекций ядерного спина, отличающимися на $|\Delta m| = 2$, обусловлены магнитным сверхтонким взаимодействием во втором порядке, а антипересечения с $\Delta m = 0$ — следствие случайных деформаций кристаллической решётки.

Результаты по температурной зависимости интенсивностей компонент сверхтонкой структуры линии люминесценции ${}^7\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ с длиной волны около $1,642 \text{ мкм}$ (попадающей в У-окно прозрачности оптического волокна) показывают перспективность данной линии для построения Больцмановского люминесцентного ратиометрического криотермометра.

Развитие методов спектроскопии высокого разрешения в ИСАН в значительной степени обязано плодотворному сотрудничеству с теоретической группой Б.З. Малкина (Казанский федеральный университет). Мы признательны также всем нашим соавторам по работам [3, 12–19, 32, 41, 42, 45, 50, 51, 54–56, 62, 63, 70]. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-72-10132). Раздел 5 "Люминесцентная криотермометрия" написан по результатам работы в рамках проекта РНФ № 23-12-00047.

Список литературы

- Balashov A A et al. *Appl. Opt.* **17** 1716 (1978)
- Agladze N I et al. *SPIE* **553** 452 (1985)
- Agladze N I, Popova M N *Solid State Commun.* **55** 1097 (1985)
- Ефимова А И и др. *Современная инфракрасная спектроскопия: основы, методы, приборная база* (М.: Лань, 2023) Учебное пособие для вузов; <https://e.lanbook.com/book/319298>
- Уникальная научная установка "Многофункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения" (УНУ МШСВР), рег. номер 508571, Институт спектроскопии РАН, <https://ckp-rf.ru/catalog/usu/508571/>; <https://isan.troitsk.ru/nauka/unu.html>
- Welinski S et al. *Opt. Mater.* **63** 69 (2017)
- Фрейберг А М, Ребане Л А *ФТТ* **16** 2626 (1974)
- Васильев А В, Логачева Е И, Рыскин А И *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **46** 300 (1982)
- Каплянский А А, Розенбаум Р Б *ФТТ* **13** 2623 (1971)
- Stoneham A M *Rev. Mod. Phys.* **41** 82 (1969)
- Chaminade J P et al. *J. Luminescence* **48–49** 531 (1991)
- Popova M N et al. *Phys. Rev. B* **63** 075103 (2001)
- Shakurov G S et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 24727 (2014)
- Klimin S A et al. *Phys. Rev. B* **81** 045113 (2010)
- Абишев Н М и др. *ФТТ* **61** 898 (2019); Abishev N M et al. *Phys. Solid State* **61** 795 (2019)
- Malkin B Z et al. *Phys. Rev. B* **86** 134110 (2012)
- Malkin B Z et al. *Phys. Rev. B* **96** 014116 (2017)
- Boldyrev K N et al. *Phys. Rev. B* **103** 054103 (2021)
- Boldyrev K N et al. *Opt. Mater. X* **14** 100155 (2022)
- Chicklis E P et al. *Appl. Phys. Lett.* **19** 119 (1971)
- Gibert F et al. *Appl. Phys. B* **116** 967 (2014)
- Wang Y et al. *Opt. Lett.* **44** 6049 (2019)
- Luo S et al. *Opt. Commun.* **380** 357 (2016)
- Strauss H J et al. *Opt. Express* **19** 13974 (2011)
- Goldner P, Guillot-Noël O *Mol. Phys.* **102** 1185 (2004)
- Thiel C W, Böttger T, Cone P L *J. Luminescence* **131** 353 (2011)
- Akhmedzhanov R A et al. *Laser Phys. Lett.* **13** 115203 (2016)
- Gerasimov K I et al. *Phys. Rev. B* **94** 054429 (2016)
- Миннегалиев М М и др. *Квантовая электроника* **47** 778 (2017); Minnegaliev M M et al. *Quantum Electron.* **47** 778 (2017)
- Kukharchyk N et al. *New J. Phys.* **20** 023044 (2018)
- Akhmedzhanov R et al. *Phys. Rev. B* **97** 245123 (2018)
- Boldyrev K N, Malkin B Z, Popova M N *Light Sci. Appl.* **11** 245 (2022)
- Brooke J et al. *Science* **284** 779 (1999)
- Giraud R et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 057203 (2001)
- Ghosh S et al. *Science* **296** 2195 (2002)
- Giraud R, Tkachuk A M, Barbara B *Phys. Rev. Lett.* **91** 257204 (2003)
- Ghosh S et al. *Nature* **425** 48 (2003)
- Rønnow H M et al. *Science* **308** 389 (2005)
- Ancona-Torres C et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 057201 (2008)
- Schmidt M A et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 3689 (2014)
- Агладзе Н И, Виноградов Е А, Попова М Н *ЖЭТФ* **91** 1210 (1986); Agladze N I, Vinogradov E A, Popova M N *Sov. Phys. JETP* **64** 716 (1986)
- Agladze N I et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 477 (1991)
- Macfarlane R M, Cassanho A, Meltzer R S *Phys. Rev. Lett.* **69** 542 (1992)
- Macfarlane R M, Meltzer R S, Malkin B Z *Phys. Rev. B* **58** 5692 (1998)
- Boldyrev K N et al. *Phys. Rev. B* **99** 041105 (2019)
- Goldner P, Ferrier A, Guillot-Noël O, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 46 (Eds J-C Bünzli, V K Pecharsky) (Amsterdam: Elsevier, 2015) p. 1, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63260-9.00267-4>
- Stuart J S et al. *Phys. Rev. Research* **3** L032054 (2021) <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.L032054>
- Matmon G et al. *Phys. Rev. B* **94** 205132 (2016)
- Beckert A et al. *Phys. Rev. B* **106** 115119 (2022)
- Boldyrev K N, Malkin B Z, Popova M N *J. Luminescence* **247** 118902 (2022)
- Popova M N et al. *Phys. Rev. B* **61** 7421 (2000)
- Baraldi A et al. *Phys. Rev. B* **76** 165130 (2007)
- Mazzera M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 205501 (2012)
- Boldyrev K N, Popova M N *J. Luminescence* **252** 119340 (2022)
- Агладзе Н И и др. *ЖЭТФ* **104** 4171 (1993); Agladze N I et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **77** 1021 (1993)
- Chukalina E P et al. *Phys. Lett. A* **269** 348 (2000)
- Hopfield J J *Phys. Rev.* **112** 1555 (1958)
- Агранович В М, Гинзбург В Л *УФН* **76** 643 (1962); Agranovich V M, Ginzburg V L *Sov. Phys. Usp.* **5** 323 (1962)
- Dahl M, Schaack G *Phys. Rev. Lett.* **56** 232 (1986)
- Купчиков А К и др., в сб. *Спектроскопия кристаллов* (Отв. ред. А А Каплянский) (Л.: Наука, 1989) с. 85
- Brinzari T V et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 047202 (2013)
- Boldyrev K N et al. *Phys. Rev. B* **90** 121101 (2014)
- Boldyrev K N et al. *Phys. Rev. Lett.* **118** 167203 (2017)
- Kjems J K, Hayes W, Smith S H *Phys. Rev. Lett.* **35** 1089 (1975)
- Kang T D et al. *Phys. Rev. B* **82** 014414 (2010)
- Marciniak L et al. *Coord. Chem. Rev.* **469** 214671 (2022)
- Dramićanin M D *J. Appl. Phys.* **128** 040902 (2020)
- Brites C D S, Balabhadra S, Carlos L D *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801239 (2019)
- Suta M, Meijerink A *Adv. Theory Simul.* **3** 2000176 (2020)
- Болдырев К Н и др. *Оптика и спектроскопия* **131** 1335 (2023)

High-resolution spectroscopy of functional dielectrics with rare-earth ions

M.N. Popova^(1, a), M. Diab^(1, 2, b), K.N. Boldyrev^(1, c)⁽¹⁾ Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, ul. Fizicheskaya 5, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation⁽²⁾ Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University),

Institutskii per. 9, 141701 Dolgoprudnyi, Moscow region, Russian Federation

E-mail: ^(a) popova@isan.troitsk.ru, ^(b) diab.m@phystech.edu, ^(c) kn.boldyrev@gmail.com

A brief review of recent studies of crystals doped with rare-earth ions performed at the Institute of Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences (ISAN) using high-resolution wide-range optical Fourier spectroscopy is presented. The results of a study of inhomogeneous broadening and the fine structure of lines in the absorption and luminescence spectra of crystals with rare-earth ions caused by random deformations, the isotopic structure in luminescence spectra associated with matrix isotopes, and anticrossings of the crystal hyperfine levels in a magnetic field are discussed. It is shown that the hyperfine structure in luminescence spectra can be used to implement a luminescence thermometer for the region of ultra-low temperatures.

Keywords: spectra of crystals with rare-earth ions, deformation splittings, hyperfine structure, level anticrossings, photoluminescence, high-resolution Fourier spectroscopy, luminescence cryothermometer

PACS numbers: **71.70. – d**, **78.20.Bh**, **78.40.Ha**, **78.55.Hx**, **78.90. + t**

Bibliography — 70 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **194** (11) 1177 – 1184 (2024)DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.07.039714>

Received 11 March 2024, revised 3 July 2024

Physics – Uspekhi **67** (11) (2024)DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.07.039714>