

02

Спектроскопическое исследование кристаллов KY_3F_{10} , активированных празеодимом

© Е.П. Чукалина,¹ Т.А. Иголкина,^{1,2} Д.Н. Каримов³

¹ Институт спектроскопии РАН,
108840 Троицк, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
119333 Москва, Россия

e-mail: echukalina@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.

В окончательной редакции 22.07.2021 г.

Принята к публикации 07.08.2021 г.

Методом фурье-спектроскопии высокого разрешения исследованы кристаллы $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$. Анализ спектров пропускания и люминесценции позволил существенно уточнить и дополнить информацию о штарковских уровнях иона Pr^{3+} . Проведена оценка величины сверхтонкого расщепления основного состояния иона Pr^{3+} в кубической матрице KY_3F_{10} . Наблюдаемая форма спектральных линий свидетельствует о наличии дефектов в исследуемом образце.

Ключевые слова: кристалл $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$, фурье-спектроскопия, спектры поглощения, люминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51892.25-21

Введение

Кристаллы сложных фторидов KY_3F_{10} прозрачны в широкой области спектра, термически устойчивы, химически стабильны и изотропны. Легирование редкоземельными (РЗ) ионами открывает возможность их применений в качестве лазерных сред и излучателей белого света. В частности, было получено непрерывное лазерное излучение в зеленой (554 nm) [1], оранжевой (610 nm) [2], красной (644.5 nm, 720 nm) [3,4] областях спектра. Кроме того, на кристаллах $\text{Pr}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$ был создан квазинепрерывный лазер с перестройкой частоты в нескольких интервалах между 521 nm и 737 nm с общим диапазоном перестройки, превышающим 100 nm [1].

В работе [5] сообщалось об исследовании оптических и сцинтилляционных свойств монокристаллов KY_3F_{10} , легированных ионами Pr^{3+} . При возбуждении излучением с длиной волны 210 nm наблюдалась интенсивная фотолюминесценция на длине волны 300 nm, соответствующей переходу $5d-4f$ в ионе Pr^{3+} . Время затухания сцинтилляций в кристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ для концентраций активатора 1 и 5 at%, составляло 4.5 и 2.5 ns, а сцинтилляционный световой выход — 700 и 300 фотонов/5.5 MeV- α соответственно. Полученные результаты позволяют рассматривать монокристаллы $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ как перспективные для использования в детекторах γ -излучения.

Применение кристаллов KY_3F_{10} , активированных ионами РЗ элементов, в качестве лазерных сред предполагает как наличие отработанных технологий выращивания крупных кристаллов требуемого оптического

качества, так и знание энергетической схемы штарковских уровней РЗ иона. Существуют определенные трудности выращивания кристаллов KY_3F_{10} высокого оптического качества, даже с использованием хорошо зарекомендовавших себя расплавных методов кристаллизации. По сравнению с другими фторидными соединениями кристаллы KR_3F_{10} ($R = \text{Y}$, РЗ элемент) сильнее подвержены пирогидролитическому разложению и часто вырастают мутными и опалесцирующими из-за высокого содержания кислородных примесей [6]. Контроль качества выращенных кристаллов возможен при использовании метода спектроскопии высокого разрешения. В частности, изучение особенностей формы спектральных линий, относящихся к $f-f$ -переходам в ионе R^{3+} , может дать ответ на вопрос о наличии дефектов в кристалле.

Единственное спектроскопическое исследование кристаллов $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ в области $f-f$ -переходов в ионе Pr^{3+} было выполнено в работе [7], где на основании анализа спектров пропускания и люминесценции, зарегистрированных с разрешением 0.25 cm^{-1} , были определены 39 штарковских уровней иона Pr^{3+} и сделан расчет по теории кристаллического поля (КП). Однако из семи уровней основного мультиплета $^3\text{H}_4$ иона Pr^{3+} определены лишь пять, и полностью отсутствует информация об уровнях мультиплета $^1\text{G}_4$. В настоящей работе представлены результаты спектроскопического исследования с высоким спектральным разрешением кристаллов $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (0.01 at%), которые позволяют существенно уточнить и дополнить данные работы [7].

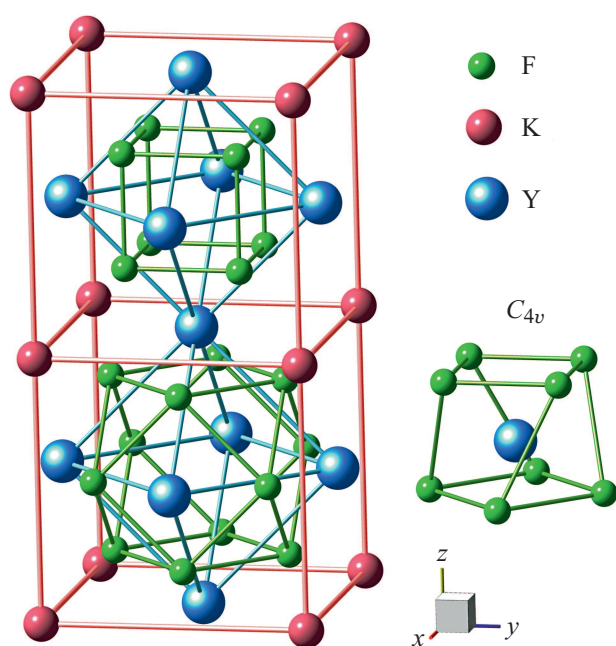


Рис. 1. Кристаллическая структура KY_3F_{10} .

Структурная информация

При нормальных условиях кристалл KY_3F_{10} имеет кубическую структуру с пространственной группой симметрии $Fm-3m$ [8]. Схематически эта структура показана на рис. 1. Ее можно представить в виде чередующихся вдоль трех кристаллографических направлений ионных группировок $[KY_3F_8]^{2+}$ и $[KY_3F_{12}]^{2-}$. Трехвалентные РЗ ионы замещают ионы Y^{3+} и занимают позиции с тетрагональной симметрией (точечная группа симметрии C_{4v}). Ближайшее окружение РЗ иона в KY_3F_{10} — 8 ионов F^- , образующих квадратную антипризму с различными размерами оснований. Таким образом, в данном кристалле формируются эквивалентные РЗ оптические центры, ориентированные по трем разным осям C_4 гранцентрированной кубической решетки.

Эксперимент

Монокристаллы $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 at%) выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера в атмосфере CF_4 в графитовых тиглях из расплава стехиометрического состава. В качестве исходных реактивов использовали безводные порошки YF_3 и PrF_3 (99.99, LANHIT Ltd.) и гидрофторид KHF_2 , который получали взаимодействием карбоната K_2CO_3 (99.995, Sigma-Aldrich) с концентрированным раствором HF. Выращивание осуществлялось при температуре 1350 К со скоростью протяжки 3 мм/ч. Детали ростового эксперимента приведены в [8]. Были получены прозрачные кристаллы с идеальной спайностью по плоскостям (111) (рис. 2). По данным рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, излучение $CuK\alpha$) кристаллы $KY_3F_{10}:Pr$

были однофазны и имели кубическую симметрию (пространственная группа $Fm-3m$) с параметром решетки $a = 1.1547$ нм. Толщина подготовленного к измерениям образца составила 11.2 мм.

Спектры пропускания и люминесценции кристаллов $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 at%) регистрировались с разрешением до 0.01 cm^{-1} в широкой спектральной области от 2000 до 22000 cm^{-1} и диапазоне температур от 5 до 300 К на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR. Образец находился в оптическом криостате замкнутого цикла Cryomech ST403. Люминесценция образца возбуждалась при помощи непрерывного полупроводникового лазера с длиной волны излучения $\lambda = 462$ нм. Плотность мощности излучения лазера составляла 50 мВт/мм².

Результаты и обсуждение

Ион Pr^{3+} имеет два электрона на 4*f*-оболочке. Электронная конфигурация 4*f*² в центрально-симметричном поле дает 7 термов, которые вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляются на 13 *SLJ* мультиплетов: четыре синглетных и девять триплетных. Основным является уровень ³*H*₄. Полосы поглощения ионами Pr^{3+} , обусловленные переходами ³*H*₄ → ³*H*_{5,6}, ³*F*_{2,3,4} находятся в средней инфракрасной области; переходы на уровни ¹*G*₄ и ¹*D*₂ запрещены по спину (в спектрах они проявляются из-за примешивания других состояний); переходы на уровень ³*P*₀ происходят за счёт поглощения квантов излучения видимого диапазона. В кристаллическом поле KY_3F_{10} энергетические уровни свободного иона Pr^{3+} расщепляются на штарковские подуровни, волновые функции которых преобразуются по невырожденным неприводимым представлениям Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 и двукратно вырожденному Γ_5 точечной группы симметрии C_{4v} . Число и симметрия штарковских уровней для мультиплетов с полным моментом *J* от 0 до 6 для иона с четным числом электронов (как в случае Pr^{3+}) в позициях с точечной группой симметрии

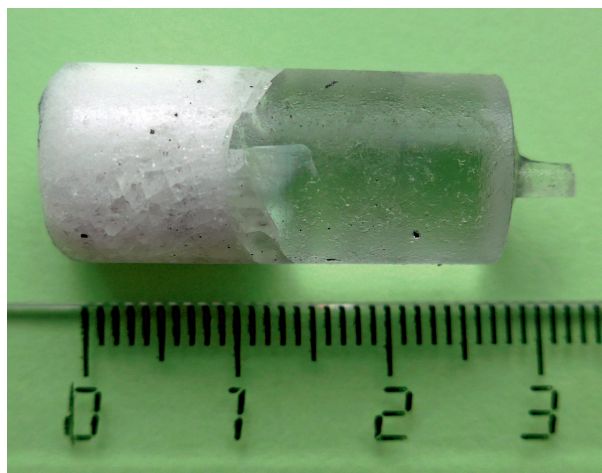


Рис. 2. Выращенный монокристалл $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 at%).

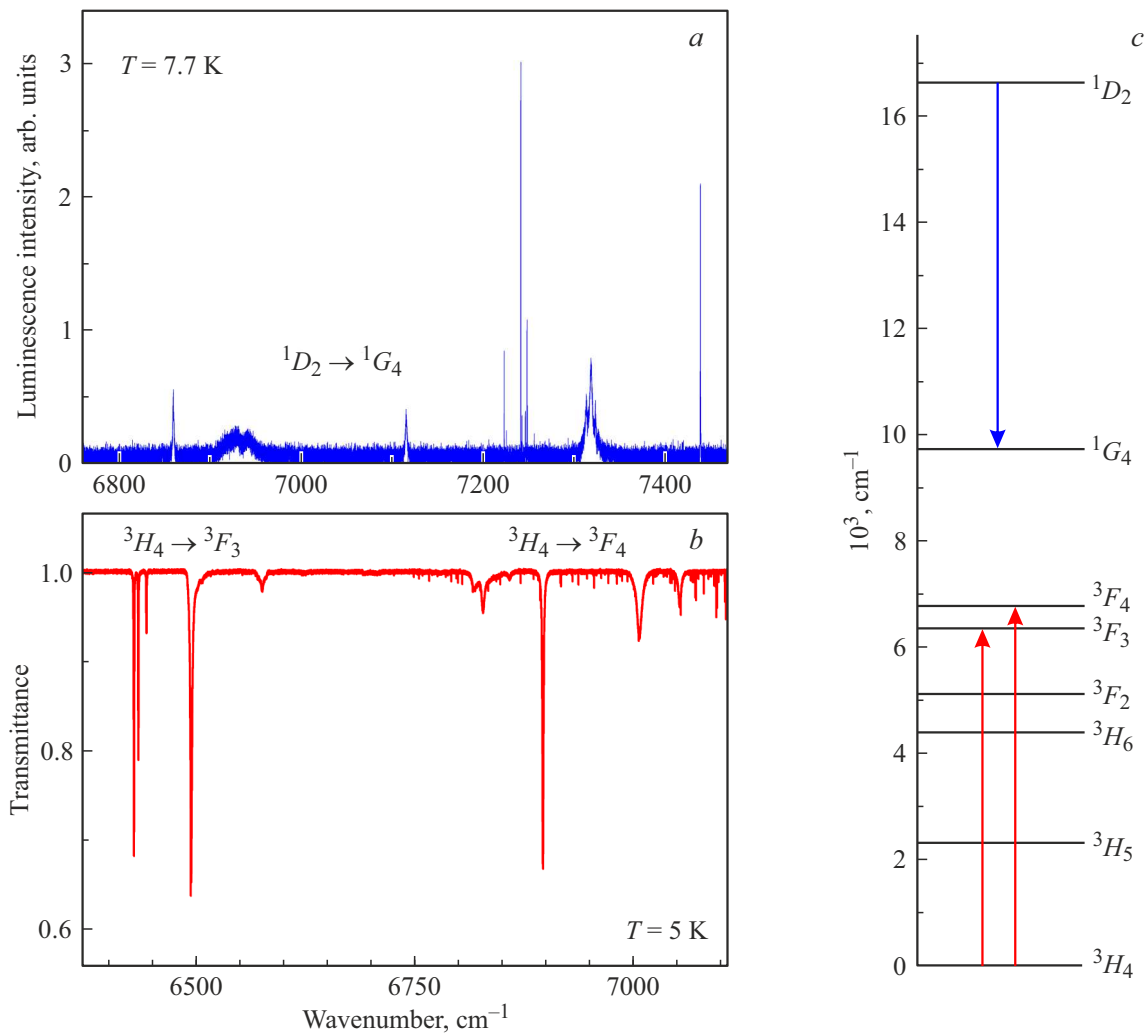


Рис. 3. Спектры люминесценции (а) и пропускания (b) кристалла $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 at%). Наблюдаемые переходы обозначены на схеме справа (c).

C_{4v} приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены правила отбора для электродипольных (ЭД) и магнитодипольных (МД) переходов в случае точечной группы симметрии C_{4v} . Поскольку имеются эквивалентные РЗ центры, ориентированные по трем разным осям C_4 кубической решетки, в спектрах отсутствует поляризационная зависимость. Заметим, однако, что оптические переходы $\Gamma_{3,4} \leftrightarrow \Gamma_{1,2}$ являются строго запрещёнными; переходы с участием уровней Γ_5 разрешены и как ЭД, и как МД; переходы $\Gamma_k \rightarrow \Gamma_k$ ($k = 1, 2, 3, 4$) осуществляются только как ЭД, а переходы $\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_2$ и $\Gamma_3 \leftrightarrow \Gamma_4$ разрешены только как МД.

Рисунок 3 демонстрирует низкотемпературные спектры пропускания и люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 at%). Наблюдаемые переходы обозначены на схеме справа. На рис. 4, а–d приведены спектры пропускания при температуре, близкой к температуре жидкого гелия, в области переходов ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$, 3H_6 , 3F_4 , 1G_4 . Эти спектры отражают структуру возбуждённых мультиплетов, в силу того что первое возбужденное

Таблица 1. Число штарковских уровней и их симметрия для мультиплета с общим моментом J некрамерсова РЗ иона в кристаллическом поле симметрии C_{4v}

J	Число уровней	Неприводимые представления
0	1	Γ_1
1	2	$\Gamma_2 + \Gamma_5$
2	4	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
3	5	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
4	7	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
5	8	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 3\Gamma_5$
6	10	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 3\Gamma_5$

состояние основного мультиплета, согласно [7], имеет энергию более 100 cm^{-1} и не заселено. Обозначения

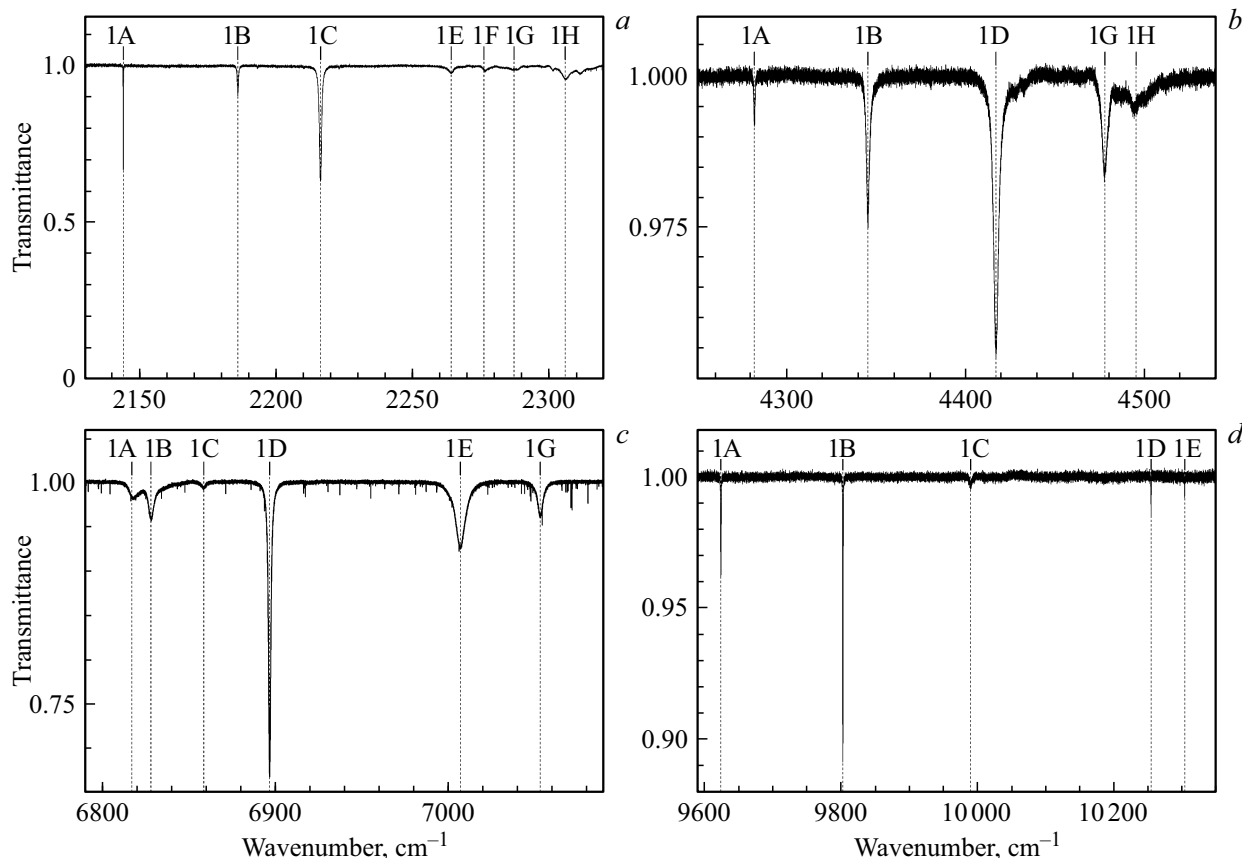


Рис. 4. Спектр пропускания в областях переходов: ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ (a), ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, (b), ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ (c), ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$ (d) в ионе Pr^{3+} в кристалле $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 at%) при температуре 5 К. Обозначения спектральных линий приведены в соответствии со схемой на рис. 5.

Таблица 2. Правила отбора для электродипольных ($d_{x,y,z}$) и магнитодипольных ($\mu_{x,y,z}$) переходов в случае точечной группы симметрии C_{4v} . Здесь x, y, z — локальные оси центра симметрии C_{4v} . В кубическом кристалле KY_3F_{10} локальная ось z ориентирована по одной из трех эквивалентных осей C_4 куба

Γ_i	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_1	d_z	μ_z	—	—	$\mu_{x,y}, d_{x,y}$
Γ_2	μ_z	d_z	—	—	$\mu_{x,y}, d_{x,y}$
Γ_3	—	—	d_z	μ_z	$\mu_{x,y}, d_{x,y}$
Γ_4	—	—	μ_z	d_z	$\mu_{x,y}, d_{x,y}$
Γ_5	$\mu_{x,y}, d_{x,y}$	$\mu_{x,y}, d_{x,y}$	$\mu_{x,y}, d_{x,y}$	$\mu_{x,y}, d_{x,y}$	d_z, μ_z

линий приведены в соответствии со схемой на рис. 5: арабские цифры нумеруют штарковские уровни основного мультиплета, а заглавные латинские буквы — уровни возбуждённых мультиплетов. Напомним, что в статье [7] нет данных о штарковской структуре уровней мультиплета 1G_4 . Из анализа наших спектров

поглощения и люминесценции мы определили энергии пяти из семи штарковских уровней мультиплета 1G_4 .

При увеличении температуры в спектрах пропускания появляются спектральные линии, соответствующие переходам с возбужденных уровней основного мультиплета 3H_4 . Рисунок 6 демонстрирует температурную зависимость спектров в области переходов ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2, {}^3F_3$. На рис. 6, a, b обозначены следующие переходы с возбужденных уровней основного мультиплета 3H_4 : 2A, 2B, 2C, 4A, 4C и 5A. Разности частот линий 2A, 4A и 5A и линии 1A в области перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$ (рис. 6, a) соответствуют значениям энергий штарковских уровней 2, 4 и 5 основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} соответственно. Энергия уровня 2 мультиплета 3H_4 определена в нашей работе впервые. Также значения энергий уровней 4 и 5 мультиплета 3H_4 уточнены по сравнению с данными [7].

Таким образом, анализ температурной зависимости спектров пропускания в исследуемой спектральной области позволил определить точные значения энергий штарковских уровней возбужденных мультиплетов ${}^3H_{5,6}, {}^3F_{2,3,4}, {}^1D_2, {}^1G_4$ и 3P_0 и некоторые уровни основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} в $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$.

Таблица 3. Энергии E штарковских уровней иона Pr^{3+} в кристалле $KY_3F_{10}-Pr^{3+}$ при $T = 5$ К и обозначения уровней, принятые в настоящей работе. Приведены также экспериментальные значения энергий E при $T = 10$ К и теоретически вычисленные неприводимые представления Γ_i из работы [7]

$^{2S+1}L_J$	E, cm^{-1} при $T = 5$ К	Уровни	E, cm^{-1} [7] при $T = 10$ К	Γ_i [7]	$^{2S+1}L_J$	E, cm^{-1} при $T = 5$ К	Уровни	E, cm^{-1} [7] при $T = 10$ К	Γ_i [7]	
3H_4	0	1	0	Γ_5	3F_2	5041.1	A	5042	Γ_3	
	88	2	—	Γ_3		5073.6	B	5075	Γ_4	
	—	3	136	Γ_1		5098.8	C	5100	Γ_5	
	163	4	170	Γ_5		5229.6	D	5230	Γ_1	
	211	5	214	Γ_4	3F_3	6429	A	6430.3	Γ_3	
	—	6	—	Γ_2		6434.1	B	6435	Γ_5	
	—	7	508	Γ_1		6443.5	C	6444.6	Γ_4	
3H_5	2144	A			3F_4	6494.5	D	6497	Γ_5	
	2185.9	B	2186	Γ_5		6575.6	E	6576.6	Γ_2	
	2216.2	C	2216	Γ_4		1G_4	6817	A		
	—	D	—	Γ_2			6828.1	B	6831	Γ_5
	2264	E	2263	Γ_1	6858		C	6859.4	Γ_3	
	2276	F	2277	Γ_5	6896.7		D	6901	Γ_4	
	2287	G	2287	Γ_3	7006.9	E	7006	Γ_1		
	2305.7	H	2306.6	Γ_2	—	F	—	Γ_2		
—	I	2636	Γ_5	7053.1	G	7056	Γ_5			
3H_6	4282	A	4285	Γ_1	1D_2	—	H	7126	Γ_1	
	4345.3	B	4347	Γ_5		3P_0	20725.3	A	20733	Γ_1
	—	C	—	Γ_2						
	4416.7	D	4417.6	Γ_3						
	—	E	4429	Γ_5						
	—	F	4433.4	Γ_1						
	4477.4	G	4478	Γ_5						
	4494.8	H	4495	Γ_4						
	—	I	—	Γ_3						
	—	J	—	Γ_4						

Спектроскопические данные сведены в табл. 3 в сравнении с данными работы [7]. Согласно правилам отбора (табл. 2), в случае, если основное состояние является синглетным, в низкотемпературных спектрах поглощения для всех мультиплетов не будут видны линии, соответствующие строго запрещенным переходам. Если же основное состояние — дублет Γ_5 , то разрешены переходы на все штарковские уровни данного возбужденного мультиплета. В спектрах пропускания

при $T = 5$ К видны переходы на все уровни мультиплетов 3F_2 (рис. 6, *a*) и 3F_3 (рис. 6, *b*). Это говорит в пользу того, что основное состояние — дублет Γ_5 , что согласуется с расчетом по теории КП, представленном в работе [7]. В спектрах пропускания при $T = 5$ К в каждой из областей переходов $^3H_4 \rightarrow ^3H_5, ^3H_6, ^3F_4, ^1G_4$, приведенных на рис. 4, *a, 4, b, 4, c, 4, d*, соответственно, видны не все возможные линии, что можно объяснить малой вероятностью некоторых переходов.

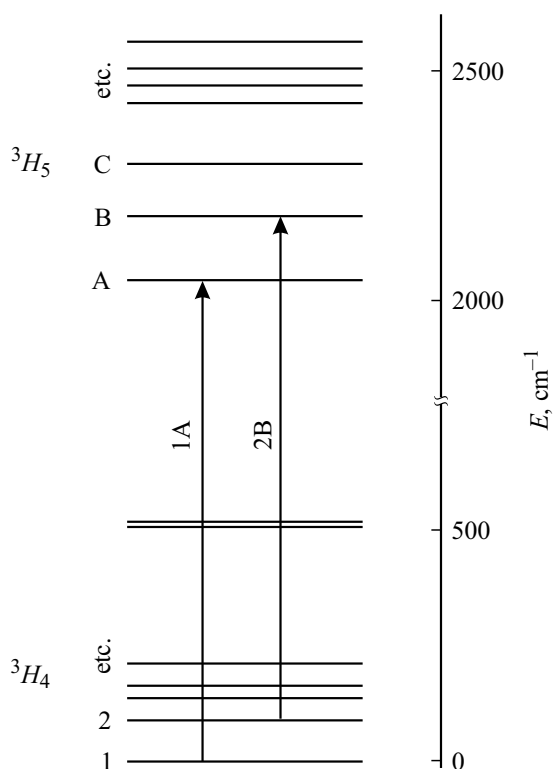


Рис. 5. Схема обозначений штарковских уровней и соответствующих переходов, принятых в настоящей работе.

В спектрах люминесценции не наблюдаются переходы на возбужденные уровни основного мультиплета 3H_4 . Этот вывод сделан из сравнения спектров поглощения и люминесценции при разных температурах. Из спектров люминесценции удалось уточнить положение единственного штарковского уровня мультиплета 3P_0 (табл. 3). На рис. 7 показаны спектры люминесценции в области переходов с уровня 3P_0 на штарковские уровни мультиплетов 3F_4 , 3F_3 (рис. 7, а) и 3H_6 (рис. 7, б).

Рассмотрим подробно спектральную область $6320\text{--}6380\text{ cm}^{-1}$, представленную на рис. 8. Обращает на себя внимание сложная форма линий поглощения 2А, 2В и 2С в области перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$: каждая из этих линий состоит из двух компонент. Расстояния между компонентами линий 2А, 2В и 2С практически одинаковы и равны $2.5 \pm 0.1\text{ cm}^{-1}$. Следует отметить, что других спектральных линий с выраженной дублетной структурой не обнаружено. Чем же может быть обусловлено наблюдаемое расщепление линий 2А, 2В и 2С? Естественно предположить существование двух близких по энергии штарковских уровней с энергиями ~ 87 и 89 cm^{-1} . Согласно теоретическому расчету в работе [7], уровень 2 имеет энергию от 105 до 113 cm^{-1} в зависимости от методики расчета. Энергия третьего уровня 3 определена экспериментально в [7] и равна 136 cm^{-1} , а по расчету — от 121 до 133 cm^{-1} . В измеренных нами спектрах иона Pr^{3+} в кристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (0.01 ат%) спектральных линий,

соответствующих переходам с уровня 3 основного мультиплета 3H_4 , не наблюдается. Энергии уровней 4 и 5 определены (табл. 3), и их значения близки к экспериментальным данным работы [7]. Сравнение спектроскопических данных, полученных в настоящей работе, с результатами из статьи [7] показывает обоснованность теоретического расчета [7], в результате которого полученные параметры кристаллического поля описывают в основном энергетическую структуру уровней иона Pr^{3+} в кристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$. Однако обратим внимание, что в случае двух возбужденных мультиплетов 3H_5 и 3F_4 энергии первых штарковских уровней существенно не согласуются с экспериментальными данными работы [7], на основе которых сделан теоретический расчет (табл. 3). Узкая, 0.07 cm^{-1} , низкочастотная линия 2144 cm^{-1} могла быть не зарегистрирована в [7] из-за использования низкого разрешения. Все вышеперечисленные уточнения и дополнения энергетической схемы штарковских уровней иона Pr^{3+} в кристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ могут привести к корректировке параметров КП, полученных ранее в работе [7].

Какая ещё существует причина такого рода расщепления рассматриваемых спектральных линий? Случайные деформации кристаллической решетки, вызванные различного рода дефектами, образующимися в процессе роста кристалла, могут приводить к неоднородному уширению и расщеплению спектральных линий. Величина деформационного расщепления линий поглощения варьируется от нескольких сотых долей до единиц обратного сантиметра. Расщепления, подобные представленным на рис. 8, наблюдались ранее в оптических спектрах кубических центров примесных ионов Yb^{3+} в кристаллах альпасолита [9]. В работе [9] было получено явное выражение для обобщенной функции распределения деформаций и успешно промоделировано расщепление линий, соответствующих оптическим переходам, в которых участвуют вырожденные электронные состояния. В нашем случае одинаковая величина расщепления трех линий 2А, 2В и 2С свидетельствует о предполагаемом деформационном расщеплении штарковского уровня 2 основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} . Если обратиться к расчету из работы [7], то предположение о деформационном расщеплении противоречит полученной из расчета симметрии Γ_3 первого возбужденного состояния основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} в $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$.

В пользу предположения о наличии деформационных расщеплений свидетельствует неразрешенная сверхтонкая структура спектральных линий. На рис. 9 приведена линия 9625 cm^{-1} в области перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$ в спектрах поглощения и люминесценции. Форма этой линии не описывается однозначно одним контуром. Проведем оценку величины сверхтонкого расщепления штарковских уровней иона Pr^{3+} в $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$. Сверхтонкая структура (СТС) обусловлена взаимодействием электрических и магнитных моментов ядра с электронами. Обычно основной вклад в СТС вносит магнитодипольное сверхтонкое взаимодействие, которое определяется

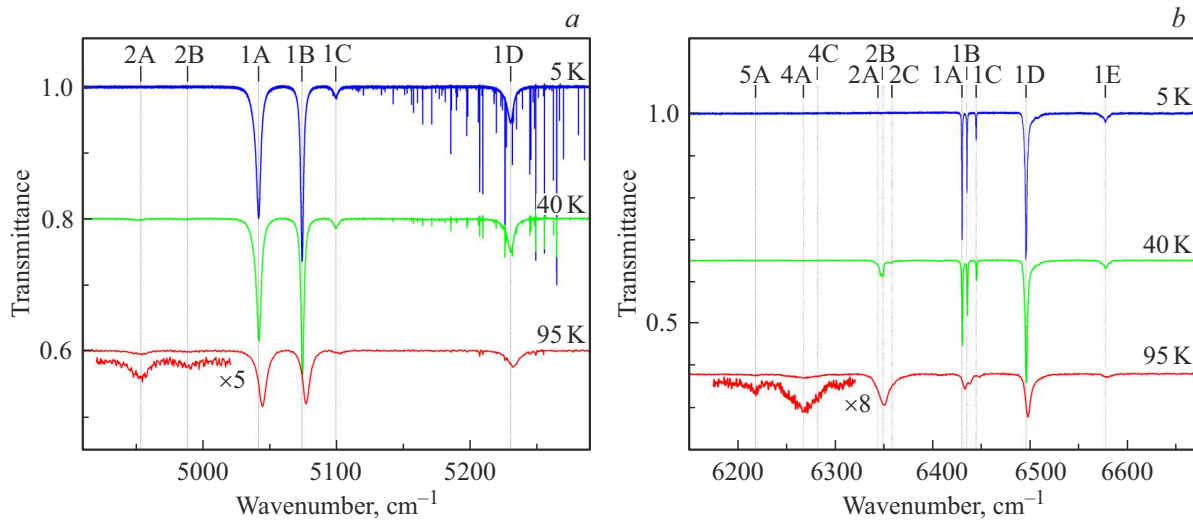


Рис. 6. Спектр пропускания в областях переходов ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$ (a) и ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$ (b) в ионе Pr^{3+} в кристалле $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 at%) при температурах 5, 40, 95 К. Обозначения спектральных линий приведены в соответствии со схемой на рис. 5. Вертикальная шкала относится к спектру пропускания при $T = 5$ К. Узкие линии в высокочастотной области спектра относятся к поглощению остаточными парами H_2O в приборе.

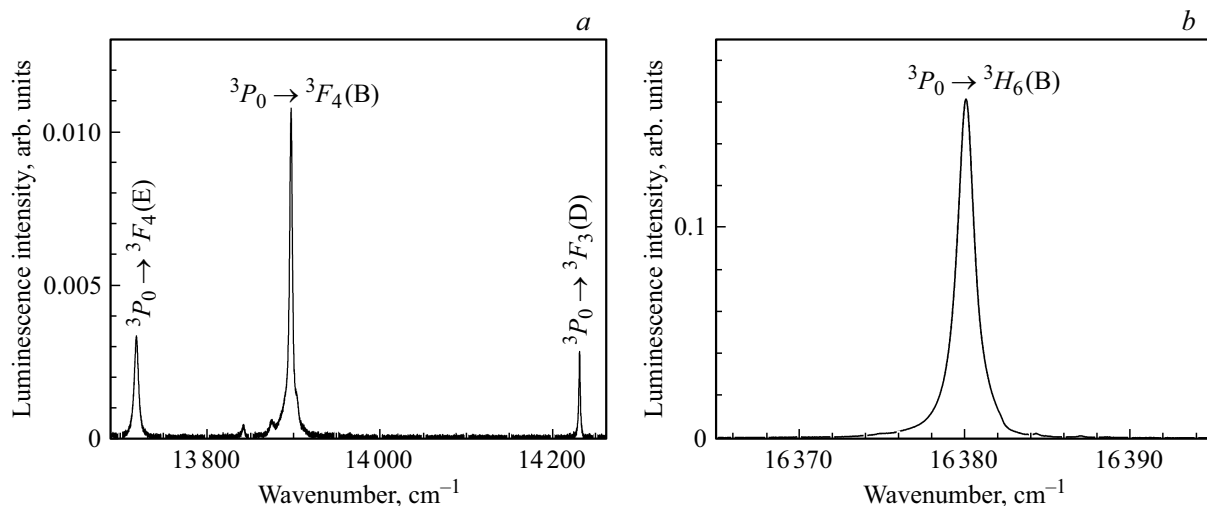


Рис. 7. Спектры люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 at%) при $T = 6.6$ К в области переходов в ионе Pr^{3+} с уровня 3P_0 на штарковские уровни мультиплетов 3F_4 , 3F_3 (a) и 3H_6 (b). В круглых скобках указан конечный уровень перехода в обозначениях, приведенных на схеме рис. 5.

магнитным полем $\mathbf{H}(0)$, созданным на ядре электронами, и магнитным моментом ядра $\boldsymbol{\mu}_n$ со спином \mathbf{I} :

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

В случае мультиплета с данным \mathbf{J} гамильтониан (1) примет вид

$$V_m = A_J(\mathbf{J}\mathbf{I}), \quad (2)$$

где A_J — постоянная магнитной сверхтонкой структуры. Магнитодипольным сверхтонким взаимодействием электронные дублеты Γ_5 расщепляются на $(2I + 1) = 6$ эквидистантных сверхтонких подуровней. Спин ядра празеодима ${}^{141}Pr^{3+}$: $I = 5/2$. В первом приближении синглетные состояния не имеют СТС. Основное состояние

является дублетом Γ_5 . Это означает, что все спектральные линии в низкотемпературных спектрах поглощения должны иметь СТС. Оценка g -фактора основного состояния по вычисленным в работе [7] параметрам кристаллического поля составляет $g_z = 4.28$ [10]. Зная эту величину, можно рассчитать сверхтонкое расщепление ΔE_{HF} основного уровня Γ_5 по формуле [11]

$$\Delta E_{HF} = A_J |g_z| / 2g_0, \quad (3)$$

где A_J — постоянная магнитной сверхтонкой структуры, g_0 — фактор Ланде. Постоянная магнитной сверхтонкой структуры для основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} $A_J = 1093$ МГц = 0.0364 cm^{-1} [12]. Таким образом, мы

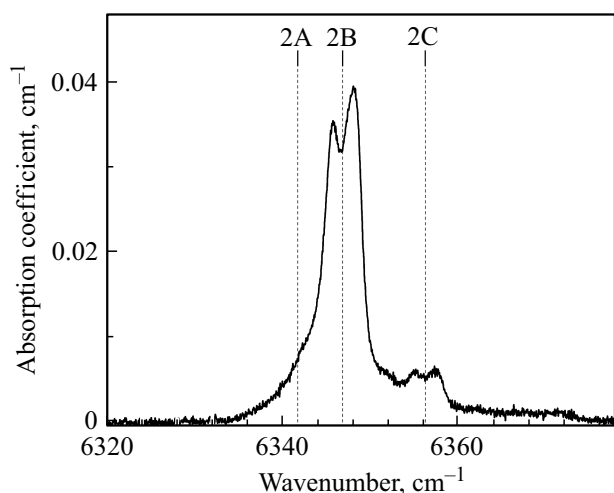


Рис. 8. Линии поглощения 2А, 2В и 2С в области переходов ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$ при $T = 40$ К.

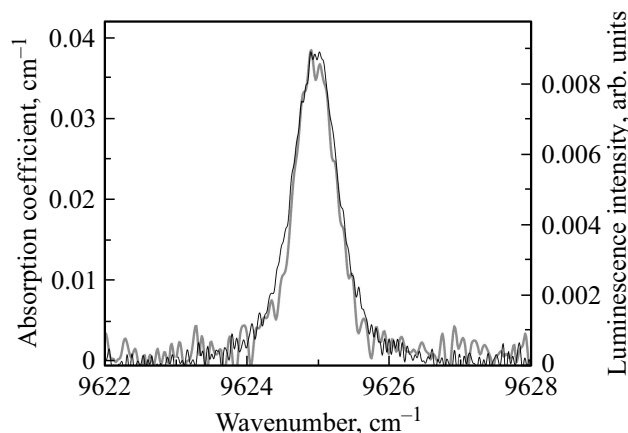


Рис. 9. Линия 9625 cm^{-1} в спектрах поглощения (тонкая черная линия) и люминесценции (толстая серая линия) кристалла $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 at%) при $T = 5$ К.

получаем эквидистантную СТС уровней с интервалом между компонентами, равным 0.0974 cm^{-1} . Расчёт по теории кристаллического поля с использованием параметров из работы [7] позволил определить неприводимые представления штарковских уровней мультиплетта 1G_4 [10]. Согласно этому расчёту, первый уровень возбужденного мультиплетта 1G_4 является синглетом. Полуширина линии 9625 cm^{-1} равна 0.7 cm^{-1} . Таким образом, неоднородное уширение, вызванное, вероятно, локальными изменениями кристаллического окружения РЗ ионов вследствие термических послеростовых напряжений, не позволило зарегистрировать разрешенную СТС в оптических спектрах кристалла $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 at%). Наблюдаемая форма линии 9625 cm^{-1} может быть обусловлена совместным действием неразрешенной СТС и деформационным расщеплением.

Что касается дублетной структуры линий поглощения 2А, 2В и 2С в области перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$, то её можно

объяснить как наличием двух близких уровней в основном мультиплетте 3H_4 , так и наличием деформационного расщепления. Оба этих предположения противоречат расчету по теории кристаллического поля, проведенному в работе [7]. На основании вышесказанного, мы полагаем, что необходимо провести новый расчет на основе полученных в настоящей работе спектроскопических данных.

Заключение

Применение метода фурье-спектроскопии высокого разрешения позволило из сравнительного анализа температурной зависимости спектров пропускания и люминесценции кристалла $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ существенно уточнить и дополнить энергетическую схему штарковских уровней иона Pr^{3+} . Впервые получены данные об уровнях возбужденного мультиплетта 1G_4 и первом возбужденном уровне мультиплетта 3H_4 . Сложная форма спектральных линий объясняется совместным действием сверхтонкого и деформационного расщеплений. Расщепление линий, соответствующих переходу с первого возбужденного уровня основного мультиплетта 3H_4 , можно объяснить как наличием двух близких штарковских уровней, так и деформационным расщеплением. Обоснованное решение в пользу одного из двух этих предположений требует проведения нового расчета по теории кристаллического поля на основе полученных в настоящей работе более полных спектроскопических данных. Кроме того, для получения кристаллов KY_3F_{10} , легированных ионами редкоземельных элементов, необходимого оптического качества требуется дальнейшая оптимизация условий процесса их выращивания из расплава.

Благодарности

Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (УНУ) ИСАН „Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения“ (УНУ МШСВР ИСАН), <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571>. Авторы благодарны Б.З. Малкину за предоставленные данные из расчета по теории кристаллического поля. Выражаем благодарность К.Н. Болдыреву за помощь при регистрации спектров люминесценции. Авторы признательны М.Н. Поповой за ценные замечания по рукописи.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Госзадание № 0039-2019-0004, по теме Госзадания: „Исследование новых материалов, тонких пленок и наноструктур методами лазерной и колебательной спектроскопии и оптической микроскопии высокого и сверхвысокого пространственного разрешения“ № FFUR-2019-0004 и в рамках выполнения работ по Государственному заданию

Федерального научно-исследовательского центра „Кристаллография и фотоника“ РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части получения кристаллических образцов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.W. Metz, S. Müller, F. Reichert, D.T. Marzahl, F. Moglia, C. Kränkel, G. Huber. *Optics Express*, **21** (25), 31274 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.031274
- [2] B. Xu, P. Camy, J.L. Doualan, Z. Cai, R. Moncorgé. *Optics Express*, **19** (2), 1191 (2011). DOI: 10.1364/OE.19.001191
- [3] P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, J. Bengoechea, U. Weichmann. *Optics Letters*, **32** (11), 1462 (2007). DOI: 10.1364/OL.32.001462
- [4] A. Sottile, P.W. Metz. *Optics Letters*, **40** (9), 1992 (2005). DOI: 10.1364/OL.40.001992
- [5] T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Fukuda. *Jpn J. Appl. Phys.* **53**, 05FK02 (2014). DOI:10.7567/JJAP.53.05FK02
- [6] B. Denker, E. Shklovsky. *Handbook of Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications* (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials), (Amsterdam: Elsevier, 2013), 688 p.
- [7] J.P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, H.G. Gallagher. *J. Physics: Condensed Matter*, **12** (24), 5297 (2000). DOI: 10.1088/0953-8984/12/24/318
- [8] D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, N.A. Arkharova, A.G. Ivanova, A.G. Savelyev, N.I. Sorokin, P.A. Popov. *Crystals*, **12** (3), 285 (2021). DOI: 10.3390/cryst11030285
- [9] 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**, 134110 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134110
- [10] Б.З. Малкин. Частное сообщение.
- [11] S.A. Klimin, E.P. Chukalina, K.N. Boldyrev, T.A. Igolkina, M.S. Radionov, M.C. Chou, M.N. Popova. *J. Lumin.*, **235**, 118003 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118003
- [12] A. Abragam, B. Bleaney. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. (Clarendon press, London, 1970), 700 p. [А. Абрагам, Б. Блани. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Т. 1 (Мир, М. 1972) 651 с.]