02

Модифицированный метод Джадда–Офельта для анализа интенсивностей оптических переходов ионов редкоземельных элементов

© А.А. Дукин

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dookin@gvg.ioffe.ru

Поступила в редакцию 04.05.2025 г.
В окончательной редакции 28.06.2025 г.
Принята к публикации 24.10.2025 г.

Предложена модификация метода Джадда–Офельта для анализа спектров редкоземельных ионов. Она заключается в переходе от рассмотрения абсолютных сил осцилляторов переходов к силам осцилляторов переходов, нормированных на силу осциллятора референсного перехода, который содержит значительную магнитодипольную компоненту. За счет наличия магнитодипольной компоненты становится возможным проводить анализ Джадда–Офельта без знания концентрации оптически активных ионов редкоземельного элемента в образце и толщины образца. Предложенным методом выполнен анализ спектра поглощения $LiNbO_3$, легированного Er^{3+}.

Ключевые слова: модифицированный метод Джадда–Офельта, редкоземельные элементы, эрбий, $LiNbO_3$.

DOI: 10.61011/OS.2025.11.62156.8020-25

В начале 60-х годов XX века появилась теория Джадда–Офельта, которая позволяет описывать интенсивности оптических переходов между возбужденными состояниями внутри $4f$-оболочки ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Она описывает интенсивности таких переходов для трехвалентного иона РЗЭ с помощью всего трех параметров Джадда–Офельта (Ω_2, Ω_4, Ω_6), в которых заключена вся информация о взаимодействии иона с его окружением.

С помощью теории Джадда–Офельта рассчитываются вероятности излучательных переходов между состояниями внутри $4f$-оболочки, излучательные времена жизни возбужденных состояний, коэффициенты ветвления [1]. Эта теория позволяет с приемлемым качеством описывать спектры как поглощения, так и люминесценции. В настоящее время она широко применяется для анализа интенсивностей спектров трехвалентных ионов РЗЭ в различных материалах, включая кристаллы, стекла, растворы, порошки, пленки, наночастицы [1].

В стандартном методе Джадда–Офельта отправной точкой является анализ спектра коэффициента поглощения образца, в котором переходы из основного в возбужденные состояния внутри $4f$-оболочки трехвалентного иона РЗЭ проявляются как набор узких полос. Для проведения анализа необходимо знать концентрацию оптически активных ионов РЗЭ в зарядовом состоянии 3+ и толщину образца. Но в некоторых случаях это трудно сделать — например если образец неоднородный, порошковый, пористый, микрочастица неправильной формы, часть атомов РЗЭ находится в состоянии, когда их оптические свойства не описываются стандартной теорией Джадда–Офельта (например, из-за симметрийного запрета на электродипольные переходы (наличие центра инверсии) [2] или ионы имеют другой заряд — например, 2+ вместо 3+). Кроме того, определение концентрации ионов РЗЭ требует дополнительного исследования, при котором обычно измеряется только общая концентрация ионов без учета их зарядового состояния и положения в кристаллической решетке.

Для преодоления этой трудности предложены различные модификации стандартного метода Джадда–Офельта [3,4]. В их рамках необходимо проводить дополнительные исследования: измерение излучательного времени жизни отдельных возбужденных состояний, регистрацию спектров излучения и спектров диффузного рассеяния. В настоящей работе предложена модификация метода Джадда–Офельта, которая позволяет проводить анализ, опираясь только на спектр пропускания, не используя данные о концентрации оптически активных ионов РЗЭ и толщине образца.

В рамках стандартной теории Джадда–Офельта сила осциллятора f^{calc} перехода между начальным состоянием $(^{2S+1}L_J)$ и конечным состоянием $(^{2S'+1}L'_{J'})$ в $4f$-оболочке иона РЗЭ равна

$$f^{\mathrm{calc}}(J \to J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda_m(2J+1)n^2}\{\chi_{ed}S_{ed} + \chi_{md}S_{md}\}, \quad (1)$$

где m — масса электрона, c — скорость света, h — постоянная Планка, J — полный угловой момент начального состояния, λ_m — средняя длина волны перехода, n — показатель преломления, $\chi_{ed} = n(n^2+2)^2/9$, $\chi_{md} = n^3$ — поправочные коэффициенты локального поля Лоренца для электрического дипольного (ed) и магнитного дипольного (md) переходов, S_{ed} — интен-

сивность линии электрического дипольного перехода:

$$S_{ed} = \Sigma_{t=2,4,6}\Omega_t|\langle[\alpha SL]J||U^{(t)}||[\alpha' S'L']J'\rangle|^2,$$

Ω_t $(t = 2, 4, 6)$ — параметры интенсивности Джадда–Офельта, $\langle[\alpha SL]J||U^{(t)}||[\alpha' S'L']J'\rangle$ — приведенные матричные элементы унитарных тензорных операторов $U^{(t)}$ ранга t (их рассчитанные значения приведены в [5]), S, L, J — значения спинового, орбитального и полного моментов, α — дополнительное квантовое число. В этой формуле зависимость от окружения иона заключена в трех подгоночных параметрах Ω_2, Ω_4, Ω_6, которые определяются из экспериментального спектра поглощения, а все угловые зависимости заключены в матричных элементах, которые рассчитываются теоретически, S_{md} — интенсивность линии магнитного дипольного перехода,

$$S_{md} = \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2|\Sigma_{\alpha SL,\alpha' S'L'}C(\alpha SL)C(\alpha' S'L')\langle[\alpha SL]J| \times|\hat{L} + 2\hat{S}||[\alpha' S'L']J'\rangle|^2,$$

$C(\alpha SL)$ — коэффициенты промежуточного смешивания для состояния $|[\alpha SL]J\rangle$, $\hat{L} + 2\hat{S}$ — оператор магнитного дипольного перехода, $\hat{L}$ — оператор орбитального углового момента, $\hat{S}$ — оператор спинового момента, $\hbar$ — приведенная константа Планка [3]. Электродипольная компонента силы осциллятора перехода зависит от поля окружения редкоземельного иона, тогда как магнитодипольная компонента очень слабо зависит от окружения иона, её можно считать практически постоянной и рассчитать точно [3,6].

Экспериментальные значения сил осцилляторов переходов $f^{\exp}$ находятся из экспериментального спектра поглощения образца:

$$f^{\exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N}\int_{band}\alpha(\nu)d\nu,$$

где N — концентрация оптически активных ионов РЗЭ, $\alpha(\nu)$ — коэффициент поглощения, ν — энергия в cm^{-1}, интегрирование производится по полосе линии перехода. Таким образом, сила осциллятора перехода $f^{\exp}$ прямо пропорциональна площади линии Y на спектре поглощения $(Y = \int_{band}\alpha(\nu)d\nu)$ и обратно пропорциональна концентрации активных ионов РЗЭ и толщине образца.

Параметры интенсивности Джадда–Офельта Ω_2, Ω_4, Ω_6 находят путем минимизации среднеквадратичного отклонения δ рассчитанных значений сил осцилляторов f^{calc} от их экспериментальных значений $f^{\exp}$:

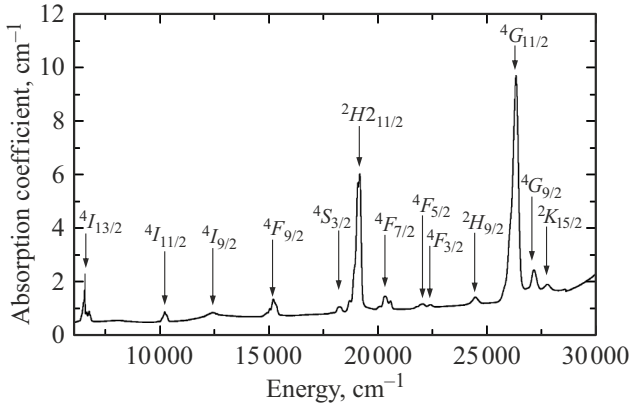
$$\delta = \left[\frac{1}{r-p}\sum_{i=1}^{r}\left(\frac{f_i^{\exp} - f_i^{\mathrm{calc}}}{f_i^{\exp}}\right)^2\right]^{1/2},$$

где $p = 3$ — число варьируемых параметров (Ω_2, Ω_4, Ω_6), r — число линий переходов, участвующих в анализе, суммирование ведется по всем линиям, отобранным для анализа [1]. Вычисленные значения Ω_2, Ω_4, Ω_6 позволяют рассчитать вероятности излучательных переходов между состояниями в $4f$-оболочке, излучательные времена жизни возбужденных состояний, коэффициенты ветвления. Поскольку все экспериментально определяемые значения сил осцилляторов переходов обратно пропорциональны концентрации ионов РЗЭ и толщине образца, то это требует знания этих параметров.

Мы предлагаем (в тех случаях, когда концентрация ионов и/или толщина образца неизвестна или трудно определяема) перейти к рассмотрению относительных сил осцилляторов переходов, которые не зависят от концентрации ионов РЗЭ и толщины образца. Относительная сила осциллятора данного перехода определяется как отношение абсолютной силы осциллятора данного перехода к абсолютной силе осциллятора перехода, выбранного референсным. В качестве референсного перехода логично выбрать переход, наименее зависящий от окружения редкоземельного иона. Такими переходами являются магнитодипольные переходы. Все трехвалентные ионы РЗЭ имеют один или несколько переходов из основного состояния в возбужденные состояния внутри $4f$-оболочки, которые содержат значительную магнитодипольную компоненту, рассчитанную теоретически [6].

Подобный подход применялся для анализа спектров ионов Eu^{3+} [7]. В спектре излучения Eu^{3+} имеется переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, который имеет чисто магнитодипольную природу. Интенсивность этого перехода не зависит от окружения иона Eu^{3+} и рассчитывается точно. При анализе Джадда–Офельта для Eu^{3+} этот переход служит референсным для других электродипольных излучательных переходов, начинающихся с состояния $^5D_0$ [7]. Такая особенность ионов Eu^{3+}, обусловленная матричными элементами для этого иона, позволяет проводить анализ Джадда–Офельта, используя не линии переходов из основного состояния в возбужденные состояния в спектре поглощения, а линии в спектре излучения, соответствующие переходам из возбужденных состояний в нижележащие состояния.

Отличие предлагаемого нами подхода от метода, который применялся для Eu^{3+}, заключается в том, что мы предлагаем использовать для анализа спектр поглощения, а не люминесценции. Таким образом, предлагаемый нами подход может быть применим к разным трехвалентным ионам РЗЭ, а метод [7] применим только для Eu^{3+}. Предложенный модифицированный метод заключается в том, что среди всех наблюдаемых переходов в спектре поглощения трехвалентного иона РЗЭ выбирается один с магнитодипольной компонентой максимальной интенсивности, который служит референсным. Относительные силы осцилляторов всех остальных переходов рассчитываются как отношение силы осциллятора перехода к силе осциллятора референсного перехода f_{ref} (для i-го перехода: $f_{\mathrm{rel},i} = f_i/f_{\mathrm{ref}}$). Теоретические силы осцилляторов перехода рассчитываются по формуле (1). Экспериментальные относительные силы осцилляторов рассчитываются по формуле (для i-го перехода) $f_{\mathrm{rel},i}^{\exp} = Y_i^{\exp}/Y_{\mathrm{ref}}^{\exp}$, где $Y_i^{\exp}$ — площадь под линией i-го перехода на спектре поглощения или оптической



Спектр коэффициента поглощения для образца $LiNbO_3$, легированного Er^{3+}. Стрелками указаны линии поглощения, соответствующие переходам из основного состояния в возбужденные состояния в $4f^{11}$-оболочке. Конечные состояния обозначены над стрелками.

плотности ($OD = \alpha d \ln(10)$, где α — коэффициент поглощения, d — толщина образца), $Y_{\text{ref}}^{\text{exp}}$ — площадь под линией референсного перехода на том же спектре.

Далее параметры интенсивности Джадда–Офельта Ω_2, Ω_4, Ω_6 находятся путем минимизации среднеквадратичного отклонения δ_{rel} теоретически рассчитанных относительных сил осцилляторов переходов от их экспериментальных значений:

$$\delta_{\text{rel}} = \left[\frac{1}{r-p}\sum_{i=1}^{r}\left(\frac{f_{\text{rel},i}^{\text{exp}} - f_{\text{rel},i}^{\text{calc}}}{f_{\text{rel},i}^{\text{exp}}}\right)^2\right]^{1/2}. \qquad (2)$$

Наличие магнитодипольных переходов среди линий, участвующих в анализе, необходимо, поскольку в противном случае (если рассматривать только электродипольные переходы, силы осцилляторов которых являются однородными функциями Ω_2, Ω_4, Ω_6) возможно определить только взаимные отношения параметров Ω_2, Ω_4, Ω_6 между собой, но не их абсолютные значения.

Рассмотрим применение предложенного метода на примере иона Er^{3+} в кристаллическом ниобате лития ($LiNbO_3$). Конгруэнтные кристаллы $LiNbO_3$ были выращены из расплава по методу Чохральского [8]. Ионы Er^{3+} в кристаллической решетке $LiNbO_3$ занимают места ионов Li^+, которые обладают симметрией C_3 [9].

Ионы Er^{3+} не находятся в местах с симметрией центра инверсии, поэтому предложенный модифицированный метод применим. В спектре поглощения образца (рисунок) хорошо видны линии, соответствующие переходам из основного в возбужденные состояния Er^{3+} внутри $4f^{11}$-оболочки. При проведении анализа Джадда–Офельта модифицированным методом в качестве референсного перехода для Er^{3+} был взят переход $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Сила осциллятора магнитодипольного перехода $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ рассчитана в работе [6]: $f = 6.817 \cdot 10^{-7}$. Линии переходов в возбужденные состояния $^2H2_{11/2}$, $^4G_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4G_{9/2}$, $^2K_{15/2}$ были исключены из анализа, поскольку они содержат значительную часть состояний с большими энергиями (больше $\sim 32000\,\text{cm}^{-1}$) [10].

Анализ Джадда–Офельта с использованием модифицированного метода (уравнение (2)) с учетом выбранных переходов $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ дал следующие значения параметров интенсивности Джадда–Офельта: $\Omega_2 = 5.05 \cdot 10^{-20}$, $\Omega_4 = 0.753 \cdot 10^{-20}$, $\Omega_6 = 0.690 \cdot 10^{-20}\,\text{cm}^2$, со среднеквадратичным отклонением $\delta_{\text{rel}} = 0.0031$. Вычисленные значения параметров интенсивности Джадда–Офельта близки к величинам, полученным в работе [3] для Er^{3+} в $LiNbO_3$: $\Omega_2 = 6.19 \cdot 10^{-20}$, $\Omega_4 = 2.17 \cdot 10^{-20}$, $\Omega_6 = 0.97 \cdot 10^{-20}\,\text{cm}^2$. Для всех линий, отобранных для анализа, отклонение рассчитанных сил осцилляторов перехода (с использованием вышеприведенных значений параметров Ω_2, Ω_4, Ω_6) от их экспериментальных значений не превышает 0.3 %, что подтверждает высокую точность проведенного анализа и доказывает применимость предложенного модифицированного метода Джадда–Офельта для анализа спектров ионов РЗЭ.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № FFUG-2024-0017.

Список литературы

[1] M.P. Hehlen, M.G. Brik, K.W. Krämer. J. Lumin., **136**, 221 (2013). DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.10.035
[2] J.B. Gruber, G.W. Burdick, S. Chandra, D.K. Sardar. J. Appl. Phys., **108** (2), 023109 (2010). DOI: 10.1063/1.3465615
[3] E. Cantelar, M. Marin-Dobrincic, T. Jardiel, A.C. Caballero, F. Cussó. Opt. Mater., **41**, 122 (2015). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.10.025
[4] G. Yao, C. Lin, Q. Meng, P.S. May, M.T. Berry. J. Lumin., **160**, 276 (2015). DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.12.025
[5] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite. *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in* LaF_3 (Argonne National Lab. Report 78-XX-95, 1978). http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc303844
[6] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak. J. Chem. Phys., **49** (10), 4412 (1968). DOI: 10.1063/1.1669892
[7] K. Binnemans. Coord. Chem. Rev., **295**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015
[8] F. Schmidt, R. Voszka. Cryst. Res. Technol., **16**, k127 (1981).
[9] V. Dierolf, M. Koerdt. Phys. Rev. B, **61** (12), 8043 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8043
[10] Е.Б. Дунина, Л.А. Фомичева, А.А. Корниенко, М.В. Григорьева. ЖПС, **85** (3), 398 (2018). http://zhps.ejournal.by/jour/article/view/249