

文章编号: 0253-2239(2007)07-1232-7

掺镨(Pr^{3+})和铥(Tm^{3+})氟化镓铟玻璃标准的和改进后的贾德-奥菲尔特理论的研究

唐 高¹ 朱基千^{1,2}

(¹ 同济大学物理系, 上海 200092
² 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 贾德-奥菲尔特(Judd-Ofelt, J-O)理论是半定量地研究稀土离子掺杂基质中 4f 能级间跃迁光学性质的经典理论,但标准的贾德-奥菲尔特理论表达式本身含有一定的简化近似和假设,应用于 Pr^{3+} 等具有特殊能级的稀土离子时会产生异常结果。制备了掺 Pr^{3+} 和 Tm^{3+} 的氟化镓铟玻璃,研究了玻璃的吸收光谱。应用标准的和改进后的贾德-奥菲尔特理论分别拟合得到了不同的贾德-奥菲尔特强度参量和跃迁振子强度。通过分析对比可知,“超敏感跃迁”是产生异常贾德-奥菲尔特理论计算的重要因素;当加入了“超敏感跃迁”所对应奇数项约化矩阵元后,运用改进的贾德-奥菲尔特理论可计算出氟化镓铟玻璃中 Pr^{3+} 较合理的贾德-奥菲尔特强度参量,并可对 Tm^{3+} 的振子强度参量进行更好的拟合。

关键词: 光学材料; 氟化镓铟玻璃; 贾德-奥菲尔特理论; Pr^{3+} ; Tm^{3+}

中图分类号: O43 文献标识码: A

Application of Standard and Modified Judd-Ofelt Theory to Praseodymium- and Thulium-Doped Fluorogallate Glasses

Tang Gao¹ Zhu Jiqian^{1,2}

(¹ Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092
² School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: Judd-Ofelt (J-O) theory is the classical theory which is used to semiquantitative study 4f energy levels transitions' s spectroscopic properties of rare-earth ions doped materials. Because many approximations and assumptions were involved in standard J-O theory, there are some exceptional behaviors when it is used for special earth ions such as Pr^{3+} . Pr^{3+} -, Tm^{3+} -doped fluorogallate glasses were fabricated and the absorption spectrum of these glasses were studied. According to standard and modified Judd-Oflet theories, the different J-O intensity parameters Ω_λ and oscillator strengths of those glasses have been calculated. The results show the “hypersensitive transitions” play the important role in exceptional behaviors of J-O theory calculation. When the corresponding odd reduced matrix element of “hypersensitive transitions” is added, the Ω_λ of Pr^{3+} in fluorogallate glass obtained from modified J-O theory are more reliable than other approaches; for the experimental oscillator strengths of Tm^{3+} , there is also a better fit by the modified J-O theory than other calculated ones.

Key words: optical materials; fluorogallate glass; Judd-Oflet theory; Pr^{3+} ; Tm^{3+}

1 引 言

稀土离子掺杂的发光材料在信息通信、彩色显示和数据存储等领域具有很大的潜在应用价值^[1]。在发光稀土离子中, Pr^{3+} 、 Tm^{3+} 等离子占有重要地位。 Pr^{3+} 由于其特殊能级结构, 可通过双光子吸收激发出上转换荧光; 另外在实际应用中还可作为激活离子用于 1.3 μm 光纤放大器中^[2]。 Tm^{3+} 离子

可掺杂于多种晶体和玻璃基质中, 产生多种能级之间的跃迁, 在可见及红外波段都有着非常吸引人的发射, 有着广泛的应用前景^[3]。

研究稀土激活离子光学性能将对其潜在应用具有积极的指导意义。众所周知, 贾德-奥菲尔特(Judd-Ofelt, J-O)理论是半定量地研究稀土离子掺杂材料 4f 能级间跃迁光学性质的重要理论方

作者简介: 唐 高(1981-), 男, 湖南株洲人, 硕士研究生, 主要从事氟化物玻璃的研究。E-mail: tangosnow@hotmail.com

导师简介: 朱基千(1958-), 男, 浙江杭州人, 教授, 主要从事氟化物玻璃的研究。E-mail: jqzhu@stc.sh.cn

收稿日期: 2006-06-07; 收到修改稿日期: 2006-12-14

法^[4,5]。通过对吸收谱的实验数据进行一系列的拟合可得到三个贾德-奥菲尔特强度参量 Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$)。强度参量 Ω_λ 与基质材料结构、稀土离子化学键有着密切的关系^[4,5]。 Ω_2 越大,基质的共价性越强, Ω_4 决定于基质长程结构而 Ω_6 与材料的刚度有关^[6,7]。分析这三个参量可得到稀土离子在基质中局域结构和化学键的信息。此外,振子强度,辐射跃迁几率和辐射分支比等重要光学参量也可通过贾德-奥菲尔特理论计算获得。该理论较成功地用于研究稀土掺杂固体材料发光性质^[8,9,10]。但是在一些掺杂 Pr^{3+} 的基质材料中运用标准的贾德-奥菲尔特理论进行分析,却得到唯象参量 Ω_2 为负数,这与贾德-奥菲尔特理论的本质定义是相矛盾的,并且实验数据与理论数据有较大偏差。这表明标准的贾德-奥菲尔特理论运用在 Pr^{3+} 上有一定局限性,这可能是由于 Pr^{3+} 离子特殊的能级结构造成的^[11]。相对于常用的标准贾德-奥菲尔特理论,有研究表明在标准贾德-奥菲尔特理论中加入奇数项的强度参量 Ω_λ ($\lambda=1, 3, 5$)“改进的贾德-奥菲尔特理论”,能对 Pr^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的振子强度进行更好的拟

合^[11,12]。因此,如何获取较为准确和合理的 Pr^{3+} 、 Tm^{3+} 离子的贾德-奥菲尔特强度参量对稀土离子研究具有积极意义。

本文研究了掺 Pr^{3+} 和 Tm^{3+} 20GaF₃-15InF₃-20CdF₂-15ZnF₂-20PbF₂-10SnF₂ (GICZPS) 玻璃的光学性质,通过标准的和改进后的贾德-奥菲尔特理论分别获得了玻璃的贾德-奥菲尔特强度参量并对其进行了讨论。

2 实 验

实验所用原料为 Ga₂O₃ (摩尔分数为 99.999%), In₂O₃ (99.0%), CdO (99.5%), ZnO (99.0%), SnO (化学纯), PbF₂ (化学纯), Pr₂O₃ (99.9%), Tm₂O₃ (99.5%), 添加过量的 NH₄HF₂ (分析纯) 后混合均匀,在带盖的铂金坩中于 650 K 氟化 1 h,再升温至 1100 K 保温 20 min,玻璃熔液在预热过的两块铜模间压延淬冷成型。制得的样品为表面平整的透明玻璃薄片或厚片,整个熔制过程在氮气气氛下进行。掺 Pr^{3+} 、 Tm^{3+} 的 GICZPS 玻璃组成见表 1 所示(摩尔分数)。

表 1 玻璃样品的组成

Table 1 Glass compositions

Sample	Mole fraction of glass component / %							
	GaF ₃	InF ₃	CdF ₂	ZnF ₂	SnF ₂	PbF ₂	PrF ₃	TmF ₃
1.0Pr-GICZPS	20	15	20	15	10	19	1	0
2.0Pr-GICZPS	20	15	20	15	10	18	2	0
1.0Tm-GICZPS	20	15	20	15	10	19	0	1
2.0Tm-GICZPS	20	15	20	15	10	18	0	2

采用 VARIAB Cary 500 分光光度计测试掺杂 Tm^{3+} 和 Pr^{3+} 氟化镓铟玻璃样品的紫外-可见-近红外吸收光谱,波长范围 200~2500 nm。玻璃样品为表面平整的圆片,其中 Pr-GICZPS 玻璃厚度约为 0.5 mm, Tm-GICZPS 玻璃厚度约为 2.5 mm。玻璃的折射率和密度分别采用油浸法和阿基米德法测量。

3 理论分析

3.1 标准的贾德-奥菲尔特理论

从 $|f^N \Psi J\rangle$ 态到 $|f^N \Psi' J'\rangle$ 态的电偶极跃迁振子强度可用(1)式给出:

$$f_{\text{cal}} = \frac{8\pi^2 mc\nu_0}{3he^2(2J+1)} \times \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times S_{\text{ed}}, \quad (1)$$

式中 m 为电子质量, c 为光速, ν_0 为吸收中心谱线波数, h 为普朗克常量, n 为折射率, $\frac{(n^2+2)^2}{9n}$ 称为洛伦兹(Lorentz)局域场修正系数,用来修正光在介质

中和在真空中传播的差异, J 为跃迁初始态角动量, S_{ed} 为电偶极跃迁谱线强度:

$$S_{\text{ed}} = e^2 \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^N \Psi J \| U^\lambda \| f^N \Psi' J' \rangle^2, \quad (2)$$

(2) 式中 Ω_λ 为跃迁强度参量, $\langle f^N \Psi J \| U^\lambda \| f^N \Psi' J' \rangle^2$ 为跃迁的约化矩阵元^[13]。

三个贾德-奥菲尔特强度参量 Ω_2 , Ω_4 和 Ω_6 是用公式(1)同电偶极跃迁的实验振子强度进行最小二乘法拟合得出来的。实验振子强度由(3)式给出:

$$f_{\text{exp}} = \frac{2303 \times mc^2}{\pi \times e^2 \times N_A} \times \frac{1}{C_0 b \lambda_0^2} \times \int A(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

式中 e 为电子电量, λ_0 是吸收中心谱线波长, $A(\lambda)$ 为吸收度, $A(\lambda) = \lg(I_0/I)$, N_A 、 C_0 和 b 分别为阿伏伽德罗常量、稀土离子浓度和吸收长度。

拟合的可靠性可由均方根偏差(4)式给出:

$$\Delta_{\text{rms}} = \left[\sum (f_{\text{cal}} - f_{\text{exp}})^2 / (q - p) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

式中 q 为观测到的基态吸收跃迁数目, p 为强度参量

数目。

3.2 改进后的贾德-奥菲尔特理论

Pr^{3+} 的吸收谱中有些峰是所谓的“超敏感跃迁”，峰值较大，经常和别的吸收峰发生重叠，这就对贾德-奥菲尔特理论分析造成了一定的影响。根据这些跃迁计算出来的贾德-奥菲尔特强度参量 Ω_2 为负值，文献[14]认为峰值最强的“超敏感跃迁” $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁是造成这种结果的主要原因。因此在某些情况下，就将 $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁的吸收谱剔除后再根据标准计算光学参量。但是也有文献研究表明，用不包括 $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁在内的吸收峰进行贾德-奥菲尔特理论计算并不能得出 Ω_2 为正值的结果^[15]。

用来描述稀土离子发光性能的贾德-奥菲尔特理论实际上是一个近似理论。运用它计算所得到的结果和大多数稀土离子发光实际情况符合得较好，但需满足两个近似条件：

1) 稀土离子中 $4f^{N-1}5d$ 所有的能级都被认为是简并的。

2) 稀土离子 $4f^N$ 能级内能级分裂的能量差比它们平均能量与 $4f^{N-1}5d$ 能级的能量差要小得多。

当标准的贾德-奥菲尔特理论在 Pr^{3+} 离子上运用时，时常会出现有负的 Ω_2 值、强度参量较大的不确定度以及实验振子强度和理论振子强度之间较大的误差。这是由于在 Pr^{3+} 离子中，第一个相反奇偶性激发态 $4f^15d^1$ 与 $4f^2$ 能级之间只有大约 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的距离^[14]， $5d$ 轨道实际上影响到 $4f-4f$ 内的跃迁强度。这就使得近似条件 2) 用在 Pr^{3+} 离子上与实际情况有一定出入，而在其他稀土离子中，由于 $4f^{N-1}5d$ 能级比 $4f^N$ 能级高得多，近似条件 2) 在这些稀土离子中得到了合理的运用。

修改的贾德-奥菲尔特理论基本上都是对(2)式进行改进。这是由于(2)式中存在 $4f^N$ 态与微扰态的能量差为常量的假设。该假致使理论计算时删除了 λ 奇数项的强度表达式。因此当 $5d$ 轨道对 $4f^N$ 态存在较大作用、 $4f^N$ 态与微扰态的能量差不为常量时仍只使用原有 $\Omega_\lambda (\lambda=2, 4, 6)$ 拟合就显得过于简化。当微扰态限制在 $4f^{N-1}5d$ 中仍有可能在公式中将能量依存因素考虑进去^[14]。如(5)式所示为修改贾德-奥菲尔特理论中的一种。它在电偶极跃迁谱线强度 S_{ed} 中增加了奇数项的强度参量 $\Omega_\lambda (\lambda=1, 3, 5)$ ，奇数项 $\Omega_\lambda (\lambda=1, 3, 5)$ 是由原子核有限质量引入的质量极化效应产生的，本身数值很小，且仅用于几个特殊能级稀土离子^[16]。(5)式计入了 $\lambda=1, 3, 5$ 的强度参量作用， $\xi = \nu_0 / \Delta E$ ， ΔE 是 $4f^N$ 态

到 $4f^{N-1}5d$ 态近似平均能级差值，约化矩阵元来自文献[11,12]。这一修正仍然是在原来贾德-奥菲尔特三参量理论的框架下作的，它能够解决 Pr^{3+} 光谱强度拟合中出现的矛盾，但起主要作用的仍然是 $\lambda=2, 4, 6$ 的项^[16]。同时有研究表明用(5)式对 Tm^{3+} 离子的贾德-奥菲尔特理论分析，可以得到更佳的拟合结果^[12]：

$$S_{\text{ed}} = e^2 \times \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^N \Psi J \| U^\lambda \| f^N \Psi' J' \rangle^2 + \xi^2 \sum_{\lambda=1,3,5} \Omega_\lambda \langle f^N \Psi J \| U^\lambda \| f^N \Psi' J' \rangle^2 \right]. \quad (5)$$

有人考虑到波函数的非正交性，对(2)式进行能量修改，在 $|f^N \Psi J\rangle$ 到 $|f^N \Psi' J'\rangle$ 态跃迁的谱线强度表达式中加入了权重因子，得到如(6)式的另外一种修改的贾德-奥菲尔特理论^[15]。该修改的贾德-奥菲尔特理论仅用 λ 偶数项就可得到与(5)式相近的结果^[14]。

$$S_{\text{ed}} = e^2 \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^N \Psi J \| U^\lambda \| f^N \Psi' J' \rangle^2 \times [1 + 2\alpha(E_{\Psi J} + E_{\Psi J'} - 2E_{4f}^0)], \quad (6)$$

式中 $E_{\Psi J}$ 、 $E_{\Psi J'}$ 分别为跃迁的初态和末态的能量值； E_{4f}^0 为 Pr^{3+} 离子 $4f^2$ 态的平均能量，取值 9940 cm^{-1} ； α 为固定参量，取值 10^{-5} cm^{-1} 。

4 结果与讨论

4.1 吸收光谱

2.0Pr-GICZPS 玻璃在室温下的吸收光谱如图 1 所示。掺 Pr^{3+} 样品厚度约为 0.5 mm ，不同 Pr^{3+} 浓度玻璃的吸收光谱形状大致相同。图中 Pr^{3+} 离子的各吸收跃迁均是从基态 3H_4 出发的，可分为三种情况，红外区的 $^3H_4 - ^3F_{2,3,4}$ 跃迁、 590 nm 左右的 $^3H_4 - ^1D_2$ 跃迁和紫蓝光区的 $^3H_4 - ^3P_{0,1,2}$ 跃迁，其中位于紫蓝光区域的跃迁使得掺 Pr^{3+} 的 GICZPS 玻璃呈绿色。

$^3H_4 - ^1I_6$ 的跃迁很难从 $^3H_4 - ^3P_{1,2}$ 两个跃迁中分辨出来，有些文献^[15]认为 $^3H_4 - ^1I_6$ 跃迁应包含在 $^3H_4 - ^3P_1$ 跃迁吸收峰内，但是也有研究表明，假设将 $^3H_4 - ^1I_6$ 跃迁包含在 $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁中计算拟合得到的贾德-奥菲尔特参量数据更为可靠^[11]。在修改的贾德-奥菲尔特理论计算中采用后者的计算方法。基态 3H_4 到激发态 3F_4 和 3F_3 的跃迁也有一定的重合，这就给计算拟合工作带来了一定的困难，这主要是由于基态 3H_4 能级分裂形成次能级造成的^[15]。

图 2 是 2.0Tm-GICZPS 玻璃室温下 $330 \sim 820 \text{ nm}$ 和 $1000 \sim 2000 \text{ nm}$ 范围的吸收光谱。掺

Tm^{3+} 样品厚度约为 2.5 mm, 1.0Tm-GICZPS 玻璃的吸收光谱与其形状大致相同, 只是峰的强度大小

有差异。图中的吸收峰分别对应 Tm^{3+} 离子的基态 3H_6 到 1D_2 、 1G_4 、 3F_2 、 3F_3 和 3H_4 的跃迁。

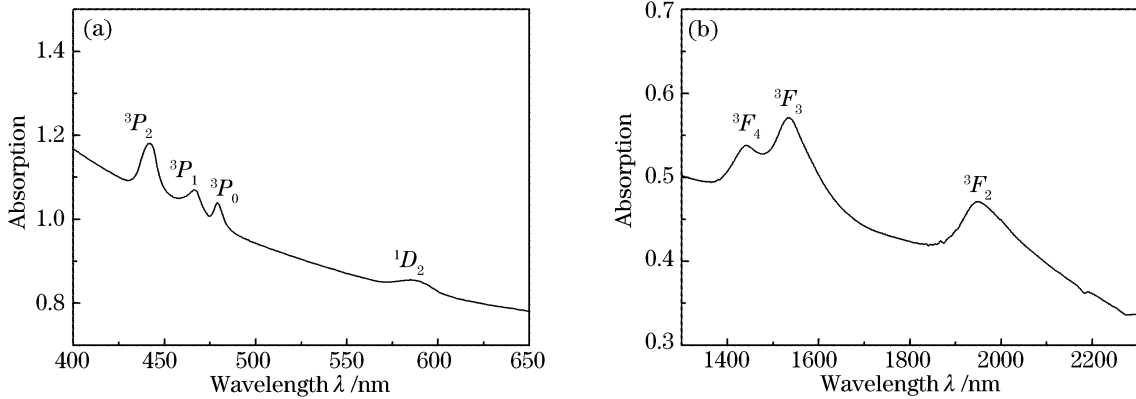


图 1 Pr^{3+} 掺杂 GICZPS 玻璃的吸收光谱。(a) 400~650 nm, (b) 1300~2300 nm

Fig. 1 Optical absorption spectra in 2Pr-GICZPS glass. (a) 400~650 nm, (b) 1300~2300 nm

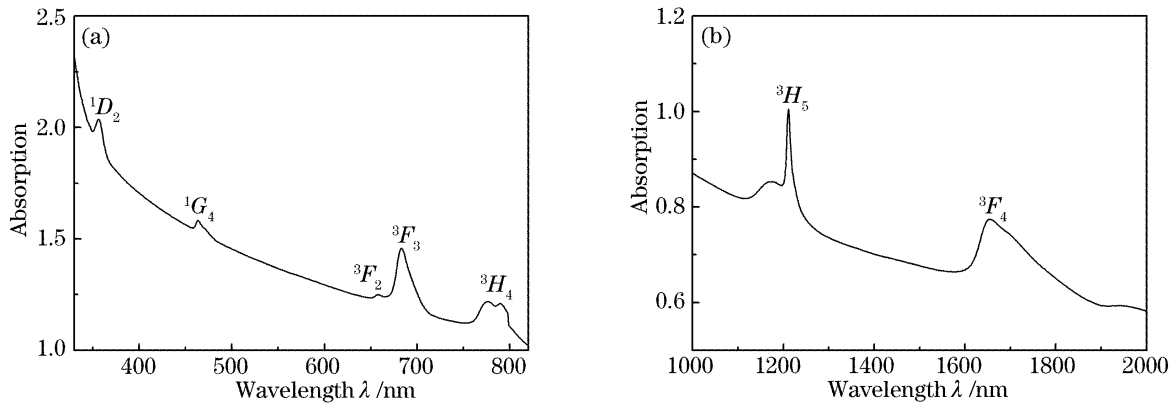


图 2 Tm^{3+} 掺杂 GICZPS 玻璃的吸收光谱。(a) 330~820 nm, (b) 1000~2000 nm

Fig. 2 Optical absorption spectra in 2Tm-GICZPS glass. (a) 330~820 nm, (b) 1000~2000 nm

4.2 贾德-奥菲尔特强度参量分析

表 2 和表 3 分别为 Pr-GICZPS 玻璃通过标准的和修改的贾德-奥菲尔特理论, 运用(1)式~(5)式计算所得到贾德-奥菲尔特强度参量和实验、计算振子强度。

由表 2 可知, 在运用标准的贾德-奥菲尔特理论对 Pr-GICZPS 玻璃计算得到的 Ω_2 为负值, 这同 Pr^{3+} 在其他基质得到的结果相同^[14,15,17]。这是由于 Pr^{3+} 由于 5d 轨道对 4f 轨道的影响较大, 使得标准的贾德-奥菲尔特理论不符合实际情况。用于贾德-奥菲尔特理论计算的各能级中 3P_2 是离基态 3H_4 最远的一个能级, 距离 5d 轨道最近, 最容易受到其影响, 因此在很多基质中 Pr^{3+} 的 $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁的实验和理论振子强度拟合较差, 而在近红外波段的几个跃迁的拟合相对较好^[15]。

本章将 Pr^{3+} $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁除去, 再运用标准贾德-奥菲尔特理论进行计算, 在 2.0Pr-GICZPS 玻璃中可得到正值的 Ω_2 , 但在 1.0Pr-GICZPS 玻璃中 Ω_2 仍为负值, 这说明用这种方法计算可以一定程度

上消除 5d 轨道的影响, 但仍有一定的局限性。同时从表 3 中可知, 在贾德-奥菲尔特计算中将 $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁除去对各个跃迁的计算振子强度和均方根偏差 Δ_{rms} 影响并不大。有文献^[14]认为相比于 $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁, $^3H_4 - ^1D_2$ 跃迁才是造成较大振子强度差的原因, 这同表 3 中反映 $^3H_4 - ^1D_2$ 跃迁实验振子强度和理论振子强度相差较大的情况是相一致的。

事实上, “超敏感跃迁”对能级和格位结构微小变化非常敏感并且其遵循的选择定则与定义上的 Ω_2 选择定则相同^[18]。因此, 可以认为“超敏感跃迁”与 Ω_2 是密切相关的。对于 Pr^{3+} 而言, $^3H_4 - ^1D_2$ 和 $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁均为“超敏感跃迁”。当仅仅将 $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁除去后计算时, 并未完全消除受能级结构变化对贾德-奥菲尔特理论计算的影响, 这与上段所得到的结果相一致。而若将 $^3H_4 - ^1D_2$ 和 $^3H_4 - ^3P_2$ 跃迁都删去后再用标准贾德-奥菲尔特理论, 则跃迁数目太少, 容易引起较大误差。

表 2 Pr-GICZPS 玻璃的贾德-奥菲尔特强度参量 (10^{-20} cm^2)Table 2 Judd-Ofelt intensity parameters (in units of 10^{-20} cm^2) of Pr-GICZPS glasses

Sample	Judd-Ofelt	Standard	Standard Judd-Ofelt	Modified Judd-Ofelt	Modified Judd-Ofelt	Modified
	intensity parameters	Judd-Ofelt Equation(1)	Equation (1) without ${}^3H_4 - {}^3P_2$ transition	Equation (4) with $\lambda=1,2,3,4,5,6$	Equation (4) with $\lambda=2,3,4,5,6$	Judd-Ofelt Equation(5)
1. 0Pr-GICZPS	Ω_2	-1.70	-0.73	-7.6	3.07	1.67
	Ω_4	10.65	9.51	6.3	5.39	10.01
	Ω_6	7.95	8.01	26.8	7.46	11.89
	Ω_1	—	—	-4490.7	—	—
	Ω_3	—	—	158.0	260.76	—
	Ω_5	—	—	12.0	15.45	—
2. 0Pr-GICZPS	Ω_2	-0.37	0.47	-6.1	3.22	2.99
	Ω_4	9.13	8.16	6.3	5.48	8.58
	Ω_6	6.92	6.98	22.9	6.06	10.33
	Ω_1	—	—	-3921.3	—	—
	Ω_3	—	—	-112.9	252.80	—
	Ω_5	—	—	7.0	10.07	—

表 3 Pr-GICZPS 玻璃的实验振子强度 f_{exp} 、计算振子强度 f_{cal} 和均方根偏差 Δ_{rms} (10^{-6})Table 3 Experimental and calculated oscillator strengths, Δ_{rms} (in units of 10^{-6}) of Pr-GICZPS glasses

Sample	Transitions	f_{exp}	f_{cal}		
			Standard Judd-Ofelt Equation (1)	Standard Judd-Ofelt Equation (1) without ${}^3H_4 - {}^3P_2$ transition	Modified Judd-Ofelt Equation (5)
1. 0Pr-GICZPS	${}^3H_4 - {}^3P_2$	16.86	8.11	7.82	10.42
	${}^3H_4 - {}^3P_1$	7.97	6.70	5.98	6.30
	${}^3H_4 - {}^3P_0$	3.83	6.50	5.81	6.11
	${}^3H_4 - {}^1D_2$	4.56	1.64	1.60	2.19
	${}^3H_4 - {}^3F_{3,4}$	14.76	15.14	14.80	20.39
	${}^3H_4 - {}^3F_2$	6.73	5.07	5.08	7.20
	Δ_{rms}	—	5.68	5.80	5.39
2. 0Pr-GICZPS	${}^3H_4 - {}^3P_2$	14.50	7.06	6.80	9.04
	${}^3H_4 - {}^3P_1$	6.29	5.73	5.12	5.38
	${}^3H_4 - {}^3P_0$	3.81	5.56	4.97	5.23
	${}^3H_4 - {}^1D_2$	3.81	1.42	1.39	1.91
	${}^3H_4 - {}^3F_{3,4}$	12.84	13.19	12.91	17.76
	${}^3H_4 - {}^3F_2$	4.90	4.84	4.85	6.87
	Δ_{rms}	—	4.64	4.76	4.63

运用增加了奇数列强度参量 Ω_λ ($\lambda=1,3,5$) 的修改贾德-奥菲尔特理论进行计算, 如表 2 所示, 仍得到负值的贾德-奥菲尔特强度参量 Ω_2 , 甚至得到很大的负值 Ω_1 , 这说明在 Pr-GICZPS 玻璃中采用六个 Ω_λ 参量进行计算得到的结果是不可信的。由于考虑到 Ω_1 为负值, 其对应的约化矩阵元也大多为零, 因此只引入两个奇数列强度参量 $\Omega_{3,5}$ 和偶数列强度参量 Ω_λ ($\lambda=2,4,6$) 进行拟合, 可得到正值的 Ω_λ (表 2)。值得注意的是“超敏感跃迁” ${}^3H_4 - {}^1D_2$ 和 ${}^3H_4 - {}^3P_2$ 所对应的约化矩阵元恰好为 $\lambda=2,3,4,5,6$ ^[11]。这说明将“超敏感跃迁”的影响因素考虑进去是计算出

合理贾德-奥菲尔特参量的关键。而 $\lambda=1$ 的约化矩阵元仅仅只对应 ${}^3H_4 - {}^3H_5$ 和 ${}^3H_4 - {}^3F_{3,4}$ 跃迁, 而且这些跃迁不是“超敏感跃迁”, 因此在计算中产生较大误差, 不能得到合理的 Ω_λ 。采用考虑到能量补偿的修改贾德-奥菲尔特理论公式(5)可计算出准确度较高的强度参量 Ω_λ ($\lambda=2,4,6$)。如表 2 所示, 可得到三个贾德-奥菲尔特强度参量 Ω_λ ($\lambda=2,4,6$) 均为正值, 并且由表 3 可知其对 ${}^3H_4 - {}^3P_2$ 跃迁拟合较好, 均方根偏差 Δ_{rms} 比标准的贾德-奥菲尔特理论得到的要小。

对于 Tm-GICZPS 玻璃, 标准贾德-奥菲尔特理

论公式(1)和修改的贾德-奥菲尔特理论公式(5)计算得到的不同的强度参量如表 4 所示。由文献[12]给出 Tm^{3+} 离子的约化矩阵元。表 5 是通过两种贾德-奥菲尔特理论得到的实验振子强度和计算振子强度对比。由表中可知 1.0Tm-GICZPS 由公式(5)得到跃迁振子强度的 Δ_{rms} 值要比公式(1)得到的值小一个数量级,这和文献[12]中得到结论相同。但在 2.0Tm-GICZPS 中,标准的和修改的贾德-奥菲尔特理论得到振子强度的 Δ_{rms} 值相差不大。这可能是将非“超敏感跃迁” ${}^3H_6 - {}^3H_5$ 对应的 $\lambda=1$ 约化矩阵元包含在计算中可能造成偏差。 Tm^{3+} 的“超敏感跃

迁”为 ${}^3H_6 - {}^3F_4$, ${}^3H_6 - {}^3H_4$ 和 ${}^3H_6 - {}^1G_4$, 这些跃迁均包含有 $\lambda=2, 3, 4, 5, 6$ 的约化矩阵元。使用修改的贾德-奥菲尔特理论组合 $\Omega_\lambda (\lambda=2, 3, 4, 5, 6)$, 得到 Δ_{rms} 值比标准理论计算的小 3~4 倍,而且不会出现组合 $\Omega_\lambda (\lambda=1, 2, 3, 4, 5, 6)$ 的反常现象。这可能是由于随着稀土离子浓度增大,稀土周围环境和格位结构发生变化^[19]。“超敏感跃迁”的影响增强,因此相比标准的贾德-奥菲尔特理论,需用这些跃迁对应的组合 $\Omega_\lambda (\lambda=2, 3, 4, 5, 6)$ 才能对实验和理论振子强度进行更佳地拟合。

表 4 Tm-GICZPS 玻璃的贾德-奥菲尔特强度参量 / (10^{-20} cm^2)

Table 4 Judd-Ofelt intensity parameters (in units of 10^{-20} cm^2) of Tm-GICZPS glasses

Sample	Judd-Ofelt intensity	Standard Judd-Ofelt	Modified Judd-Ofelt	Modified Judd-Ofelt
	parameters	Equation (1)	Equation (4) ($\lambda=2, 3, 4, 5, 6$)	Equation (4) ($\lambda=1, 2, 3, 4, 5, 6$)
1.0Tm-GICZPS	Ω_2	2.51	2.93	2.77
	Ω_4	0.73	0.03	0.10
	Ω_6	2.15	2.00	1.85
	Ω_1	—	—	73.38
	Ω_3	—	17.48	23.01
	Ω_5	—	6.96	6.71
2.0Tm-GICZPS	Ω_2	2.14	9.42	2.09
	Ω_4	1.47	1.25	1.25
	Ω_6	1.84	1.55	1.55
	Ω_1	—	—	97.51
	Ω_3	—	9.49	16.82
	Ω_5	—	3.23	2.90

表 5 Tm-GICZPS 玻璃的实验振子强度和计算振子强度, $\Delta(f_{\text{cal}} - f_{\text{exp}})$ 和 $\Delta_{\text{rms}} / (10^{-8})$

Table 5 Experimental and calculated oscillator strengths, $\Delta(f_{\text{cal}} - f_{\text{exp}})$ and Δ_{rms} (in units of 10^{-8}) of Tm-GICZPS glass

Sample	Transitions	f_{exp}	Standard Judd-Ofelt		Modified Judd-Ofelt		Modified Judd-Ofelt	
			theory ($\lambda=2, 4, 6$)		theory ($\lambda=1, 2, 3, 4, 5, 6$)		theory ($\lambda=2, 3, 4, 5, 6$)	
			f_{cal}	Δ	f_{cal}	Δ	f_{cal}	Δ
1.0Tm-GICZPS	${}^3H_6 - {}^1D_2$	241.80	143.44	-98.36	241.81	0.01	245.80	4.00
	${}^3H_6 - {}^1G_4$	121.77	51.64	-70.13	120.68	-1.09	103.30	-18.47
	${}^3H_6 - {}^3F_2$	88.51	98.38	-9.87	86.78	-1.73	93.60	5.09
	${}^3H_6 - {}^3F_3$	330.05	352.25	22.20	330.32	0.28	334.80	4.75
	${}^3H_6 - {}^3H_4$	328.94	291.83	-37.11	329.30	0.36	332.74	3.80
	${}^3H_6 - {}^3H_5$	172.41	176.38	3.97	172.41	0	165.00	-7.41
	${}^3H_6 - {}^3F_4$	163.10	172.00	8.90	163.05	-0.05	163.84	0.074
—	—		$\Delta_{\text{rms}} = 67.48$		$\Delta_{\text{rms}} = 2.10$		$\Delta_{\text{rms}} = 15.42$	
2.0Tm-GICZPS	${}^3H_6 - {}^1D_2$	253.71	210.38	-43.33	253.29	-0.42	259.24	5.53
	${}^3H_6 - {}^1G_4$	97.33	60.15	-37.18	111.59	14.26	87.23	-10.10
	${}^3H_6 - {}^3F_2$	48.44	83.81	35.37	71.87	23.43	54.67	6.23
	${}^3H_6 - {}^3F_3$	337.74	346.85	9.11	334.79	-2.95	344.22	6.48
	${}^3H_6 - {}^3H_4$	282.80	262.49	-20.31	278.54	-4.26	286.83	4.03
	${}^3H_6 - {}^3H_5$	172.93	169.50	-3.43	173.20	0.27	163.20	-9.73
	${}^3H_6 - {}^3F_4$	185.27	190.63	5.36	186.08	0.81	186.30	1.03
—	—		$\Delta_{\text{rms}} = 35.52$		$\Delta_{\text{rms}} = 27.93$		$\Delta_{\text{rms}} = 12.75$	

5 结 论

本文采用标准的贾德-奥菲尔特理论和修改的贾德-奥菲尔特理论计算了 Pr-GICZPS、Tm-GICZPS 玻璃的光学参量并进行了讨论。结果表明：“超敏感跃迁”在改进贾德-奥菲尔特理论计算中起着关键作用。相对于标准贾德-奥菲尔特理论，在 Pr-GICZPS 玻璃中采用加入了“超敏感跃迁”所对应奇数项约化矩阵元和加入权重因子的贾德-奥菲尔特理论，进行一定的能量修正，均可得到 Pr^{3+} 离子较合理的、非负值的贾德-奥菲尔特强度参量。对 Tm-GICZPS 玻璃进行贾德-奥菲尔特理论分析，发现运用包含“超敏感跃迁”约化矩阵元的修改贾德-奥菲尔特理论组合 Ω_λ ($\lambda=2,3,4,5,6$) 对实验与理论振子强度的拟合更好。

参 考 文 献

- 1 M. Kwaśny, Z. Mierczyk, R. Stępień *et al.*. Nd-, Er- and Pr-doped fluoride glasses for laser applications[J]. *J. Alloys Compd.*, 2000, **300~301**: 341~347
- 2 Anita Rai, Vineet Kumar Rai. Optical properties and upconversion in Pr^{3+} doped in aluminum, barium, calcium fluoride glass-I [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2006, **63**(1): 27~31
- 3 W. E. K. Gibbs, D. J. Booth, V. K. Bogdanov. Population dynamics of the 3F_4 and 3H_4 levels in highly-doped Tm^{3+} :ZB(L)AN glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353**(1): 1~5
- 4 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750~761
- 5 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511~520
- 6 Heike Ebendorff-Heidepriem, Doris Ehrt. Spectroscopic properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions for local structure investigations of fluoride phosphate and phosphate glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **208**(3): 205~216
- 7 V. D. Rodriguez, V. Lavin, U. R. Rodriguez-Mendoza *et al.*. Spectroscopy of rare earth ions in fluoride glasses for laser applications [J]. *Opt. Materials*, 1999, **13**(1): 1~7
- 8 Li Jiacheng, Li Shunguang, Hu Hefang *et al.*. Er^{3+} -doped tungsten-tellurite glasses for broadband optical amplifier [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(5): 673~677 (in Chinese)
- 李家成, 李顺光, 胡和方 等. 宽带光放大器用掺 Er^{3+} 碲钨酸盐玻璃 [J]. *光学学报*, 2004, **24**(5): 673~677
- 9 Yang Zhiyong, Luo Lan, Chen Wei. Spectral analyses of rare-earth ions in solid luminescent materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4): (in Chinese)
- 杨志勇, 罗 澜, 陈 玮. 稀土掺杂固体发光材料的光谱分析 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(4):
- 10 Chen Baoyu, Zhao Shilong, Zhang Debao *et al.*. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped TeO_2 - WO_3 - Na_2O glasses for ion-exchanged waveguide devices [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(3): 364~368 (in Chinese)
- 陈宝玉, 赵士龙, 张德宝 等. 掺铒碲钨钠玻璃基质的光谱性质研究 [J]. *光学学报*, 2005, **25**(3): 364~368
- 11 A. Florez, O. L. Malta, Y. Messasseq *et al.*. Judd-Ofelt analysis of Pr^{3+} ions in fluorindate glasses; influence of odd third order intensity parameters [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **213~214**: 315~320
- 12 A. Flórez, M. Flórez, S. A. López-Rivera *et al.*. $4f$ - $4f$ intensities of the Tm^{3+} ions in fluorindate glasses; the influence of third-order effects through odd intensity parameters [J]. *J. Alloys Compd.*, 1998, **275~277**: 333~337
- 13 Klexancler Kaminskii. *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operation Schemes* [M]. Boca Raton, New York, London and Tokyo: CRC Press, 1996. 100~202
- 14 P. Goldner, F. Auzel. Application of standard and modified Judd-Ofelt theories to a praseodymium-doped fluorozirconate glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(10): 7972~7977
- 15 B. E. Bowlby, B. Di Bartolo. Applications of the Judd-Ofelt theory to the praseodymium ion in laser solids [J]. *J. Lumin.*, 2002, **100**(1~4): 131~139
- 16 Luo Zundu, Huang Yidong. *Spectroscopic Physics of Solid Laser Material* [M]. Fuzhou: Fujian Press of Science and Technology, 2003. 55~77 (in Chinese)
- 罗遵度, 黄艺东. 固体激光材料光谱物理学 [M]. 福州: 福建科学技术出版社, 2003. 55~77
- 17 P. Babu, C. K. Jayasankar. Spectroscopy of Pr^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses [J]. *Physica B*, 2001, **301**(3~4): 326~340
- 18 Robert D. Peacock. The intensities of Lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions [J]. *Structure and Bonding*, 1975, **22**: 83~122
- 19 Gao Tang, Jiqian Zhu, Yumei Zhu *et al.*. The study on properties of Eu^{3+} -doped fluorogallate glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.11.170 (in press)