

文章编号:1000-5641(2008)03-0109-06

Judd-Ofelt 理论的分析与计算

林良书, 薛燕陵, 蒋器成

(华东师范大学 电子科学技术系, 上海 200062)

摘要: 给出了 Judd-Ofelt(J-O)理论模型中各参数及相关公式的理论分析,并在容易混淆的地方给出必要的推导. 结合掺 Er^{3+} 样品详细阐述了 J-O 理论的应用过程,说明了如何利用最小二乘法拟合 J-O 理论核心参数 Ω_t ($t=2,4,6$) 的步骤,统一了各个参数的单位表达,并以表格的方式剖析了计算振子强度、自发辐射几率、荧光分支比和辐射寿命等参数的算法细节,特别指明了容易混淆的 J 和 J' 在各公式中的意义,给出了相应的数值.

关键词: Judd-Ofelt 理论; 稀土离子; 发光; 算法

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A

Judd-Ofelt theory analysis and calculation

LIN Liang-shu, XUE Yan-ling, JIANG Qi-cheng

(Department of Electronic Science and Technology, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: A clear presentation of the formulas and parameters in the Judd-Ofelt theory was given. Three intensity parameters was calculated by the least-squares fitting method. Consequently, the algorithms of calculating the Judd-Ofelt parameters such as the oscillator strength, the spontaneous emission probability, branching ratio and radiative lifetime were discussed. Especially, three tables were given to make the complex algorithms be easily understood.

Key words: Judd-Ofelt theory; rare-earth ions; luminescence; algorithms

0 引言

基于光纤技术的电信网络已经成为主要的信息传输系统,无论是在陆地还是在海底,都已经形成了拥有巨大传输容量的光纤链路. 随着 DWDM(Dense wavelength division multiplexing)系统在传送网和接入网中的广泛应用,未来的全光通信已是必然的趋势. 光网络中的重要光器件掺铒光纤放大器(EDFA, Erbium-Doped Fiber Amplifiers)以稀土掺杂玻璃作为基质材料. 玻璃中稀土离子的 J-O 参数可以表征稀土掺杂玻璃的吸收、增益和带宽等重要特性,因此光器件性能的突破很大程度上取决于稀土发光材料的研发,而怎样准确有效地利

收稿日期:2007-07

基金项目:上海市科学技术委员会基础重点项目(05JC14069)

第一作者:林良书,男,硕士研究生,从事超宽带光致发光复合材料及光放大器研究.

通讯作者:薛燕陵,女,教授,博士生导师,从事光纤通信、集成光学和非线性光纤光学研究.

E-mail: ylxue@ee.ecnu.edu.cn.

用 J-O 理论来计算 J-O 参数就变得至关重要了. 通过光谱分析, 可以获得跃迁振子强度、自发跃迁几率、能级辐射寿命、吸收和发射截面等重要光谱参数, 从而综合评估稀土掺杂材料的发光性能. 虽然 J-O 理论已经被广泛地应用于计算各种稀土掺杂材料的光谱参数中, 但具体的理论分析和描述理论计算方法的文献却很少, 而且部分文章中使用的公式和参数不统一, 甚至出现错误的情况. 本文通过大量文献的查找, 结合了各公式的出处, 对容易混淆的公式予以分析和推导, 规范和统一了相关公式的合理应用及单位表达, 并以 Er^{3+} 样品为例详细说明了各参数的计算方法, 方便了研究者用类似的方法和技巧来计算各种稀土掺杂玻璃材料的 J-O 参数.

1 J-O 理论模型的分析

1.1 实验振子强度 f_{exp}

实验振子强度中包含了电偶极和磁偶极吸收跃迁过程的贡献, 可以通过计算各吸收带的吸收系数的积分而得, 其原始公式^[1]为

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{N\pi e^2 \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda. \quad (1)$$

其中的积分可进一步推导为 $\int \alpha(\lambda) d\lambda = \int \frac{\lg(I_0(\lambda)/I(\lambda))}{d \lg e} d\lambda = \frac{1}{0.43d} \int OD(\lambda) d\lambda$, 式中的 $m(9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})$ 和 $e(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})$ 分别为电子的质量和电量, $c(2.998 \times 10^8 \text{ m/s})$ 为真空光速, d 为样品厚度(m), $I_0(\lambda)$, $I(\lambda)$, $\alpha(\lambda)$ 和 $OD(\lambda)$ 分别为波长在 λ 处的入射、出射光强、吸收系数和光密度; 而光密度^[2] $OD(\lambda) = \lg\left(\frac{1-R(\lambda)}{T(\lambda)}\right)$, 其中 $T(\lambda)$ 和 $R(\lambda)$ 为样品的透过率和反射率. 稀土离子浓度 $N = N_A \times N_0$, 式中 $N_A(6.022 \times 10^{23} / \text{mol})$ 为阿伏伽德罗常量, $N_0(\text{mol}/\text{m}^3)$ 为激活离子的摩尔浓度. $\lambda = \frac{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda}$ 为记入线形因子的平均波长^[2].

1.2 理论振子强度 f_{cal}

在计算理论振子强度 f_{cal} 时一般只考虑电偶极和磁偶极跃迁的贡献. 由(1)式可以得出: 无论是电偶极跃迁还是磁偶极跃迁, 其过程都与吸收系数的积分相关, 由文献[3]可知

$$\int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi^3 e^2 N \lambda^{-2}}{3ch(2J+1)} (\chi_{ed} S^{ed} + \chi_{md} S^{md}), \text{ 由此可得理论振子强度表达式为}$$

$$f_{\text{cal}} = f_{ed} + f_{md} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} (\chi_{ed} S^{ed} + \chi_{md} S^{md}). \quad (2)$$

式中, $h(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$ 为 Planck 常数, n 为材料的折射率, f_{ed} 和 f_{md} 分别为电偶极和磁偶极跃迁振子强度, $\chi_{ed} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}$ 和 $\chi_{md} = n$ 分别对应于在本场地中电偶极和磁偶极吸收跃迁的修正因子^[4]. 根据 Judd-Ofelt 理论模型^[5,6]

$$S^{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle \gamma J \| U^{(t)} \| \gamma' J' \rangle \right|^2, \quad (3)$$

$$S^{md} = \frac{1}{4m^2c^2} \left| \langle \gamma J \parallel L + 2S \parallel \gamma' J' \rangle \right|^2 \quad (4)$$

分别为稀土离子 $4f^N$ 电子组态的 SLJ 能级到 $S'L'J'$ 能级的电偶极和磁偶极跃迁谱线强度. S, L, J 分别对应为某一特定能级的自旋角动量量子数、轨道角动量量子数和总角动量量子数. 值得注意的是, 为了表达清晰, 在本文中无论是吸收跃迁还是辐射跃迁, 均以 $[SL]J \rightarrow [S'L']J'$ 表示从初态能级到末态能级的跃迁过程. 因为在有些书籍和文献中, 用 $[SL]J \rightarrow [S'L']J'$ 来表示一个吸收跃迁过程, 用 $[S'L']J' \rightarrow [SL]J$ 来表示辐射跃迁过程, 自然相应的公式也需要调整, 其本质是一样的, 只是表达方式不同, 在阅读时需要仔细分辨. $\langle \gamma J \parallel U^{(\iota)} \parallel \gamma' J' \rangle$ 为张量算符 $U^{(\iota)}$ 的约化矩阵元, 其数值与所选用的基质材料无关. 在文献[7]中列出了较多稀土元素从基态到激发态间的约化矩阵元值. 一般而言, 磁偶极的谱线强度与电偶极相比是很小的^[8], 在计算时可以被忽略, 但对于满足跃迁选择定则 $\Delta S = \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1$ 的磁偶极跃迁谱线强度 f_{md} 是要考虑的. 当 $J' = J - 1, J$ 和 $J + 1$ 时, 矩阵元 $\langle \gamma J \parallel L + 2S \parallel \gamma' J' \rangle$ 的取值^[9]分别如式(5), (6)和(7), 其中 $h = h / 2\pi$:

$$h \{ [(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2] / (4J) \}^{1/2}, \quad (5)$$

$$h \{ (2J+1) / [4J(J+1)] \}^{1/2} [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)], \quad (6)$$

$$h \{ [(S+L+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2] / [4(J+1)] \}^{1/2}. \quad (7)$$

1.3 三个强度参数 $\Omega_t (t=2, 4, 6)$

Ω_t 是 J-O 理论中的谱线强度参数, 反映了本地配位场、电子波函数和能级分裂的一些特性^[10], 并可以用他们来计算一些重要的辐射参数. 由文献[3]可知, Ω_2 与配位场的对称性和有序性密切相关. 玻璃基体的共价性越强, 稀土原子和氧原子间的键共价性越弱, Ω_2 就越小. Ω_4 和 Ω_6 主要受玻璃的酸碱度影响. 玻璃碱性越大, Ω_4 和 Ω_6 的值就越小. 并且 Ω_t 只与材料的特性相关而与离子在哪两个能级间跃迁无关. 一般通过假设 $f_{exp} = f_{cal}$, 采用最小二乘法拟合得到 Ω_t . 拟合结果的均方根偏差可以通过下式来计算^[11]:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum (\text{实验振子强度} - \text{理论振子强度})^2}{\text{吸收峰个数} - \text{参数个数}}}. \quad (8)$$

1.4 自发跃迁几率 A_{rad} , 能级辐射寿命 τ_{rad} 和荧光分支比 β

根据拟合得到的 $\Omega_t (t=2, 4, 6)$ 计算从 SLJ 能级到 $S'L'J'$ 能级的电子自发跃迁几率^[8]

$$A_{rad}[\gamma J, \gamma' J'] = A_{ed} + A_{md} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \times [\chi'_{ed} S^{ed} + \chi'_{md} S^{md}], \quad (9)$$

式中 $\chi'_{ed} = n^2 \chi_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ 和 $\chi'_{md} = n^2 \chi_{md} = n^3$ 分别对应于在本地场中电偶极和磁偶极辐射跃迁的修正因子^[8], S^{ed} 和 S^{md} 为自发辐射跃迁的谱线强度, 其表达式同式(3)和(4). 典型元素 Er^{3+} 在各能级间自发辐射跃迁的约化矩阵元 $\left| \langle \gamma J \parallel U^{(\iota)} \parallel \gamma' J' \rangle \right|^2$ 的值可由文献[11]得到. 同样, 通过式(5), (6), (7)来计算 S^{md} . 至此, 便可进一步算出能级辐射寿命^[12] $\tau_{rad} =$

$$\frac{1}{\sum_{J'J'} A_{rad}[\gamma J, \gamma' J']} \text{ 和 荧光分支比 }^{[13]} \beta = \frac{A_{rad}[\gamma J, \gamma' J']}{\sum_{J'J'} A_{rad}[\gamma J, \gamma' J']}.$$

1.5 吸收和发射跃迁截面

结合文献[10,14]可以得到

$$\sigma_a[\gamma J, \gamma' J'] = \frac{\bar{\lambda}_a^4 I_a(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{\text{rad}} \int I_a(\lambda) d\lambda} \times \frac{2J' + 1}{2J + 1}, \quad (10)$$

$$\sigma_{\text{em}}[\gamma J, \gamma' J'] = \frac{\lambda_e^4 I_e(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{\text{rad}} \int I_e(\lambda) d\lambda}, \quad (11)$$

式中的 $I_e(\lambda)$ 和 $I_a(\lambda)$ 分别为实验测得的荧光和吸收强度.

2 J-O 理论的计算

在应用 J-O 理论模型来计算各种光学参数的过程中,参数的单位均采用高斯制(CGS)的表达式,又称为厘米·克·秒制.以下以掺 Er^{3+} 的样品为例,详细说明了各参数的计算方法,此方法可以应用到其他稀土掺杂玻璃的材料上,具有很强的通用性.

2.1 吸收过程

根据实验所测得的吸收光谱上的吸收峰列出其所对应的吸收跃迁过程如表 1.

表 1 从能级 $^{2S+1}L_J$ 到能级 $^{2S'+1}L'_{J'}$ 的吸收跃迁过程

Tab. 1 Absorption transition from the level $^{2S+1}L_J$ to the level $^{2S'+1}L'_{J'}$											
序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$[SL]J$	$^4I_{15/2}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[S'L']J'$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4F_{9/2}$	$^4S_{3/2}$	$^2H_{11/2}$	$^4F_{7/2}$	$^4F_{5/2}$	$^2H_{9/2}$	$^4G_{11/2}$	$^4G_{9/2}$

2.2 计算实验振子强度 f_{exp} 以及理论振子强度 f_{md}

根据表 1 可以看出,吸收光谱中共有 11 个吸收峰,对于每个吸收峰而言,都需要计算振子强度 f_{exp} 和 f_{md} . 计算 f_{exp} 的关键在于计算各个吸收峰的平均波长以及光密度的积分. 在计算平均波长时应考虑各波长点上吸收强度的贡献. 而对于离散数值计算来说,积分的计算就是求和的运算. 由此根据式(1)不难算出实验振子强度. 根据式(2)和表 1 可以看出在计算 f_{md} 时,公式中的 J 为吸收跃迁基态能级的总角动量量子数,无论计算哪个吸收峰的 f_{md} , J 的取值都是 15/2. 对标量 ΔJ 进行检测,根据不同的检测结果,计算出不同的矩阵元 $\langle \gamma J \| L + 2S \| \gamma' J' \rangle$. 如此便可以无一遗漏地计算出存在磁偶极跃迁的理论振子强度 f_{md} .

2.3 计算强度参数 Ω_t ($t=2,4,6$) 以及理论振子强度 f_{ed}

由于强度参数 Ω_t 在整个 J-O 理论模型中处于核心的地位,因此这三个参数的计算也变得十分重要. 值得说明的是,本文将多次以表达式 $f(i)$ 的形式来表示第 i 个跃迁过程中物理量 f 的值,目的是为了与 C 或 MATLAB 等程序语言中的数组概念联系起来,方便理解和阐述. 可以通过建立数组 U 与各吸收峰所对应的张量算符 $U^{(t)}$ 的约化矩阵元值,这里采用文献[7]中的数据. 根据最小二乘法的定义可以知道,拟合得出的 Ω_2, Ω_4 和 Ω_6 需使目标函数 F

$$F = \sum_{i=1}^{11} \{S^{\text{ed}}(i) - [\Omega_2 U(i,1) + \Omega_4 U(i,2) + \Omega_6 U(i,3)]\}^2$$
 取到最小值,其中的 $S^{\text{ed}}(i)$ 可以根据公式 $f_{\text{ed}}(i) = f_{\text{cal}}(i) - f_{\text{md}}(i)$ 计算得到,这里假设 $f_{\text{exp}}(i) = f_{\text{cal}}(i)$. 因此可以通过多元函数求极值的方法,联立方程组 $\frac{\partial F}{\partial \Omega_2} = 0$, $\frac{\partial F}{\partial \Omega_4} = 0$ 和 $\frac{\partial F}{\partial \Omega_6} = 0$ 解得参数 Ω_2, Ω_4 和 Ω_6 . 随后重新运用

这三个参数计算 $S^{\text{ed}}(i)$ 和 $F^{\text{ed}}(i)$, $i = 1, 2, \dots, 11$. 从而方便地利用公式(8)算出拟合误差.

2.4 计算自发辐射几率 $A_{\text{rad}}[\gamma J, \gamma' J']$

从式(9)可以看出,计算 A_{rad} 的关键在于计算自发辐射跃迁中电偶极和磁偶极的跃迁振子强度 S^{ed} 和 S^{md} . 由拟合得到的三个强度参数 Ω_2, Ω_4 和 Ω_6 , 结合文献[11]中的 Er^{3+} 在各能级间自发辐射跃迁的约化矩阵元 $\left| \langle \gamma J \| U^{(\iota)} \| \gamma' J' \rangle \right|^2$ 的值, 根据式(3)便可以计算出自发辐射跃迁振子强度 S^{ed} . 在表2中列出了 Er^{3+} 可能发生自发辐射跃迁的能级对.

表2 从能级 $^{2S+1}L_J$ 到能级 $^{2S'+1}L'_{J'}$ 的自发辐射跃迁过程

Tab. 2 Spontaneous radiation transition from the level $^{2S+1}L_J$ to the level $^{2S'+1}L'_{J'}$											
序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$[SL]J$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	—	$^4I_{9/2}$	—	$^4F_{9/2}$	—	—	—	$^4S_{3/2}$	—
$[S'L']J'$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$
序号	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
$[SL]J$	—	—	$^2H_{11/2}$	$^4F_{7/2}$	$^4F_{5/2}$	$^2H_{9/2}$	—	—	—	—	—
$[S'L']J'$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4F_{9/2}$	—

从表中可以看出共存在 21 对自发辐射跃迁能级对, 每个辐射跃迁过程均对应了一个 $S^{\text{ed}}, S^{\text{md}}$ 和 A_{rad} . 在计算磁偶极辐射跃迁振子 S^{md} 时, 不同于吸收跃迁过程, 其初始能级的 J 是不同的. 具体数值详见表2.

2.5 计算荧光分支比 β 和辐射寿命时间 τ_{rad}

由表2可知共存在 21 个辐射跃迁过程. 对应的每个跃迁过程都需要计算荧光分支比 β . 值得注意的是, 跃迁过程的初态能级只有 9 个. 由 β 的定义可知, 要计算第 u 个辐射跃迁过程的荧光分支比 $\beta(u)$ 时, 分子为相应的自发辐射跃迁几率 $A_{\text{rad}}(u)$, 而分母为所有发源于此初态能级 i 的自发辐射跃迁几率之和 $A_{\text{sum}}(i) = \sum_u A_{\text{rad}}(u)$, 其中 i, u 与 $A_{\text{sum}}(i)$ 的关系见表3.

表3 i, u 和 $A_{\text{sum}}(i)$ 关系表

Tab. 3 Relations of i, u and $A_{\text{sum}}(i)$									
自发辐射初态序号 i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
自发辐射初态	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4F_{9/2}$	$^4S_{3/2}$	$^2H_{11/2}$	$^4F_{7/2}$	$^4F_{5/2}$	$^2H_{9/2}$
自发辐射跃迁序号 u	1	2~3	4~5	6~9	10~13	14	15	16	17~21
$A_{\text{sum}}(i) = \sum_{u=1}^1 A_{\text{rad}}(u)$	$\sum_{u=1}^1$	$\sum_{u=2}^3$	$\sum_{u=4}^5$	$\sum_{u=6}^9$	$\sum_{u=10}^{13}$	$\sum_{u=14}^{14}$	$\sum_{u=15}^{15}$	$\sum_{u=16}^{16}$	$\sum_{u=17}^{21}$

例如, 在计算 $\beta(2)$ 和 $\beta(3)$ 时, 分子分别为辐射跃迁几率 $A_{\text{rad}}(2)$ 和 $A_{\text{rad}}(3)$, 对照表3的第3行和第4行的数据可知, 分母均为 $A_{\text{sum}}(2) = \sum_{u=2}^3 A_{\text{rad}}(u)$. 而由荧光寿命的定义可知, 只需将表3中的 $A_{\text{sum}}(i)$ 分别取倒数便可以计算出所需要的 9 个自发辐射初态的荧光寿命时间 τ_{rad} . 结合计算出来的参数以及测量得到的吸收和荧光光谱, 根据式(10)和(11), 也不难算出吸收和自发辐射跃迁截面.

3 结 论

本文给出了 J-O 理论模型中各参数及相关公式的理论分析, 结合各公式的出处, 对于容易混淆的式子进行了必要的推导和分析. 并以掺 Er^{3+} 的样品为例, 详细介绍了各 J-O 参数

的计算方法,给出了利用最小二乘法拟合 J-O 理论核心参数 Ω_t ($t=2,4,6$) 的步骤,统一了数值计算时参数的单位制度,并配以表格将繁杂的算法细节问题予以了剖析. 特别指明了容易混淆的 J 和 J' 在各公式中的意义,并在表格中给出了对应的具体数值. 本文为相关领域的研究者尤其是初学者在计算各种稀土掺杂玻璃材料的 J-O 参数时提供了方便.

[参 考 文 献]

- [1] LIN H, PUN E Y B, MAN S Q. Optical transition and frequency upconversion of Er^{3+} ions in $\text{Na}_2\text{OgCa}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glasses [J]. J Opt Soc Am B, 2000, 18(5): 602-609.
- [2] 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): 598-602.
- [3] TANABE S T, OHYAGI T, SOGA N. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in alkali-metal borate glasses [J]. Phys Rev B, 1992, 46(6): 3305-3310.
- [4] MAKUS P, NIGEL J C, GOSNELL T R. Spectroscopic properties of Er^{3+} and Yb^{3+} doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses [J]. Phys Rev B, 1997, 56(15): 9302-9318.
- [5] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. Phys Rev, 1962, 127(13): 750-761.
- [6] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. J Chem Phys, 1962, 37(3): 511-520.
- [7] CARNALL W T, FIELDS P R, RAJNAK K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions [J]. J Chem Phys, 1968, 49(10): 4424-4442.
- [8] TANABE S. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers; How the local structure works in glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 259: 1-9.
- [9] 杨建虎, 戴世勋, 胡丽丽, 等. Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺磷酸盐玻璃的光谱性质 [J]. 光学学报, 2003, 23(2): 210-215.
- [10] DESURIVE E. Erbium-Doped Fiber Amplifiers; Principles and Applications[M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1994: 244-247.
- [11] WEBER M J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er^{3+} in LaF_3 [J]. J Phys Rev, 1967, 157(2): 262-272.
- [12] SEEGER W, DOWNING E A, HESSELINK L. Pr^{3+} -doped fluoride glasses [J]. J Non-Crystal Solids, 1995, 189: 218-226.
- [13] 张思远, 毕宪章. 稀土光谱理论 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991: 155-186.
- [14] DESURIVE E. Study of the complex atomic susceptibility of erbium-doped fiber amplifiers [J]. J Lightwave Technology, 1990, 8(10): 1517-1527.