

文章编号: 0253-2239(2001)05-0626-04

# 一种稀土离子发射截面的计算方法\*

李毛和<sup>1)</sup> 胡和方<sup>2)</sup> 祁长鸿<sup>2)</sup>

(1), 上海交通大学光纤技术研究所, 上海 200030  
(2), 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要:** 介绍一种将 McCumber 理论和 Judd-Oflet 理论结合起来计算稀土离子从激发态跃迁回基态的发射截面的方法, 这种方法非常简单, 只需要测量离子的吸收光谱。计算了氟化物玻璃中稀土离子  $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$  和  $Er^{3+}$  第一激发态的发射截面, 其结果表明这种方法是很实用的。

**关键词:** 发射截面; 光学性质; 稀土离子

中图分类号: TN204 文献标识码: A

## 1 引 言

稀土离子的吸收截面和发射截面的数据对分析稀土离子掺杂的固体激光器和放大器的工作性能非常重要。其中, 吸收截面可以很方便地从稀土离子的吸收光谱中得到。目前, 得到发射截面的方法主要有三种: McCumber 理论、Fuchtbauer-Ladenburg (简称 F-L) 公式和直接测量离子的小信号增益或者饱和增益的方法<sup>[1-6]</sup>。用 F-L 公式计算发射截面时需要测量归一化谱线函数, 但是, 当离子存在对荧光的自吸收效应时, 要准确测量归一化谱线函数是很困难的<sup>[7]</sup>。从发射截面的定义上讲, 直接测量离子的小信号增益或者饱和增益是得到发射截面最直接的方法, 但这种方法需要复杂、昂贵的设备和离子的光谱知识。McCumber 理论是从离子的吸收光谱计算发射截面, 而吸收光谱的测量技术已很成熟、简单。实际证明这是一种与实验结果符合得很好的方法<sup>[2,3]</sup>。但以前在应用这种方法时, 必须知道离子在基质材料中的能级结构, 这给这一方法的应用造成了困难。

本文介绍了一种不需要确切了解离子能级结构就可以用 McCumber 理论计算从激发态跃迁回基态的发射截面的方法, 只需要测量离子的吸收光谱, 其他所需要的参数可用 Judd-Oflet 理论计算, 并且用这种方法计算了氟化物玻璃中稀土离子  $Tm^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  第一激发态的发射截面。

## 2 原 理

根据 McCumber 理论, 稀土离子的发射截面  $\sigma_e(\nu)$  与其吸收截面  $\sigma_a(\nu)$  之间存在如下的可逆关系<sup>[1,2]</sup>:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \exp[(\epsilon - h\nu)/kT], \quad (1)$$

上式中,  $\epsilon$  为与温度有关的激发能量,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度。 $\sigma_a(\nu)$  可以很容易地根据下式从离子的吸收光谱得到:

$$\sigma_a(\nu) = \frac{1}{Nl} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}, \quad (2)$$

式中  $N$  为每单位体积 ( $cm^3$ ) 中离子的个数,  $l$  为样品厚度,  $I_0(\nu)$  和  $I(\nu)$  分别为光通过样品前后的强度。在(1)式中,  $\epsilon$  是一个未知数, 它的物理含义为在温度  $T$  下从低能级激发一个离子到高能级时所需要的自由能。通常,  $\epsilon$  的计算需要离子能级结构的数据, 这在一般情况下会使问题变得比较复杂、困难<sup>[2,3]</sup>。下面介绍一种不需要离子能级结构的数据就可以计算  $\epsilon$  的方法。 $\sigma_e(\nu)$  与能级辐射寿命  $\tau_e$  或自发辐射几率  $A$  有如下的关系<sup>[2,8]</sup>

$$\frac{1}{\tau_e} = A = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_e(\nu) d\nu, \quad (3)$$

上式中  $n$  和  $c$  分别为样品的折射率和真空中的光速。把(1)式代入(3)式可得

$$\epsilon = kT \ln \left[ \frac{c^2}{8\pi n^2 \tau_e \int \nu^2 \sigma_a(\nu) \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) d\nu} \right],$$

或

$$\epsilon = kT \ln \left[ \frac{c^2 A}{8\pi n^2 \int \nu^2 \sigma_a(\nu) \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) d\nu} \right]. \quad (4)$$

\* 高等院校重点实验室访问学者基金资助项目。

收稿日期: 1999-10-12; 收到修改稿日期: 2000-01-07

在上式中,只有 $\tau_s$ 或 $A$ 是未知数。有两种方法可得到 $\tau_s$ ,其一是直接测量,另一种为根据Judd-Oflet理论得到<sup>[9,10]</sup>。本文讨论后者,因为精确测量 $\tau_s$ 需要昂贵的设备,并且,当离子(如 $\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ )存在严重的自吸收效应时,精确测量 $\tau_s$ 是很困难的<sup>[7]</sup>。而Judd-Oflet理论已被成功地用于分析稀土离子在晶体和玻璃中的光谱性质<sup>[4,11,12]</sup>。

在Judd-Oflet理论中,离子从能态 $aJ$ 到能态 $bJ'$ 的自发辐射几率为<sup>[11,12]</sup>

$$A(aJ, bJ') = \frac{64\pi^2 \bar{\nu}^3}{3(2J+1)hc^3} \times \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times s_{\text{ed}}(aJ, bJ'), \quad (5)$$

式中 $\bar{\nu}$ 为跃迁的平均频率, $h$ 为普朗克常数, $s_{\text{ed}}(aJ, bJ')$ 为电偶极子谱线强度。在(5)式中,为简单起见,只写出了电偶极子谱线强度,而忽略了磁偶极子的谱线强度。这在一般情况下是正确的,因为通常磁偶极子对谱线强度的贡献小,可以被忽略。但当磁偶极子对谱线强度的贡献大时,如 $\text{Ho}^{3+}$ 离子跃迁 $^5O_6 \rightarrow ^5I_7$ ,磁偶极子的作用就不能忽略。在Judd-Oflet理论中, $s_{\text{ed}}(aJ, bJ')$ 可以用下式表示<sup>[11,12]</sup>

$$s_{\text{ed}}(aJ, bJ') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \times (\langle f^N [a^s L] J \| U^{(t)} \| f^N [a' s' L'] J' \rangle)^2, \quad (6)$$

上式中 $e$ 为电子电量, $\Omega_t$ ( $t=2,4,6$ )就是所谓的三个Judd-Oflet唯像参数, $U^{(t)}$ 为单位向量的约化矩阵元。 $U^{(t)}$ 对离子所处的基质环境不敏感,可以在文献[13]中查到,在(6)式中,只有Judd-Oflet参数是未知数,它们可以通过用最小二乘法线性回归吸收跃迁的振子强度计算出来。吸收跃迁的振子强度 $f(aJ, bJ')$ 可以用下式表示<sup>[11,12]</sup>:

$$f(aJ, bJ') = \frac{mc^2}{\pi e^2 Nf} \int \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu, \quad (7)$$

上式中 $m$ 为电子质量。根据所测量的吸收光谱由上式计算得到的 $f(aJ, bJ')$ 通常称为测量振子强度。在Judd-Oflet理论中, $f(aJ, bJ')$ 通过下式与谱线强度联系起来<sup>[11,12]</sup>:

$$f(aJ, aJ') = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)e^2} \times \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times s_{\text{ed}}(aJ, aJ'). \quad (8)$$

把(6)式代入(8),然后根据测量振子强度、用最小二乘法可计算出Judd-oflet参数。之后, $A(aJ, bJ')$ 、 $\epsilon$ 和 $\sigma_e(\nu)$ 分别可用(5)式、(4)式和(1)式计算出来。从上面的推导可以看出,用McCumber理论和Judd-Oflet理论可以计算出稀土离子的发射截面,最

后唯一要测量的为稀土离子的吸收光谱。

### 3 实 验

氟化物玻璃的摩尔组成分别为

$$52.5\text{ZrF}_4-17.5\text{BaF}_2-2.53\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3-$$

$$3\text{YF}_3-7\text{PbF}_2-12\text{LiF}-1.47\text{TmF}_3,$$

$$52.5\text{ZrF}_4-17.5\text{BaF}_2-2\text{LaF}_4-3\text{AlF}_3-3\text{YF}_3-$$

$$7\text{PbF}_2-13\text{LiF}-2\text{YbF}_3,$$

$$52.5\text{ZrF}_4-17.5\text{BaF}_2-2\text{LaF}_4-3\text{AlF}_3-3\text{YF}_3-$$

$$7\text{PbF}_2-13\text{LiF}-2\text{ErF}_3.$$

玻璃的制备是在干燥的气氛下用传统的熔制方法制备的。制得的玻璃经研磨、抛光,做成大小为 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的样品。玻璃的吸收光谱用Perkin-Elmer Lambda 9型分光光度计测量。

### 4 讨 论

图1为 $\text{Tm}^{3+}$ 在氟化物玻璃中的吸收光谱。表1为根据(7)式得到的 $\text{Tm}^{3+}$ 离子吸收跃迁的测量振子强度。根据这些吸收振子强度和(8)式、用最小二乘法可以将Judd-Oflet参数计算出来。计算结果如下: $\Omega_2 = 2.16 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.64 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 1.14 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ 。把 $\Omega_2$ 、 $\Omega_4$ 和 $\Omega_6$ (8)式就可以计算出 $\text{Tm}^{3+}$ 离子任何跃迁的振子强度,这样得到的振子强度通常被称为计算振子强度。表1给出了 $\text{Tm}^{3+}$ 离子吸收跃迁的计算振子强度。根据测量振子强度和计算振子强度之间的均方根偏差可以分析所得到的Judd-Oflet参数的可靠性。均方根偏差 $\delta_{\text{ms}}$ 可以表示为

$$\delta_{\text{ms}} = \left[ \sum (\Delta f)^2 / (p - q) \right]^{1/2}, \quad (9)$$

上式中 $\sum (\Delta f)^2$ 为测量振子强度和计算振子强度之差的平方和, $p$ 为跃迁个数, $q$ 为所求参数的个数。在Judd-Oflet理论中, $q$ 为 $3_0$ (10)式计算结果为 $\delta_{\text{ms}} = 0.17 \times 10^{-6}$ 。这一数值很小,表明用最小二乘法计算所得的参数 $\Omega_t$ 是令人满意的。

根据(5)式和(4)式,可得 $A(^3H_4 \rightarrow ^3H_6) = 122.4 \text{s}^{-1}$ 、 $\tau_s(^3H_4) = 8.17 \text{ms}$ 和 $\epsilon = 5758 \text{cm}^{-1}$ 。求得的 $\epsilon$ 与文献[13]中的 $\epsilon$ 相比,它们之间的差别是非常小的(约为0.35%),这是因为两种基质玻璃都为氟化物玻璃。这也表明我们介绍的方法是很实用的。最后,发射截面 $\sigma_e(\nu)$ 可以用(1)式很容易地计算出来。图2给出了 $\text{Tm}^{3+}$ 在氟化物玻璃中的吸

吸收截面  $\sigma_a(\nu)$  和计算所得的发射截面  $\sigma_e(\nu)$ 。

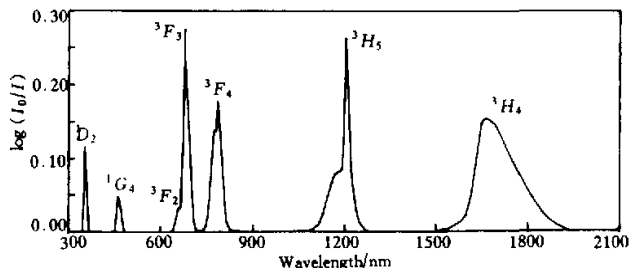


Fig. 1 The absorption spectrum of  $Tm^{3+}$  in the fluoride glass. The  $TmF_3$  concentration is 1.47% mol

Table 1. The measured and calculated oscillator strengths of  $Tm^{3+}$  in the fluoride glass. All transitions are from the ground state  $^3H_6$

energy states	wavelength /nm	oscillator strengths ( $\times 10^6$ )	
		measured	calculated
$^3H_4$	1667.6	1.80	1.80
$^3H_5$	1208.6	1.39	1.27
$^3F_4$	788.2	1.88	1.99
$^3F_3$	681.6	2.79	2.48
$^3F_2$	657.4		0.51
$^1G_4$	462.2	0.73	0.60
$^1D_2$	354.4	1.85	2.01

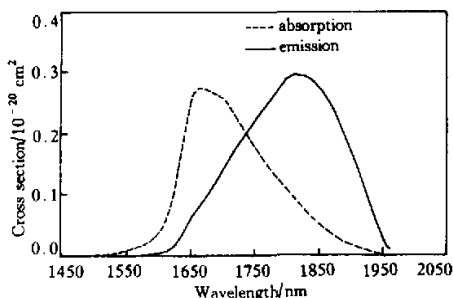


Fig. 2 The absorption and emission cross sections of  $Tm^{3+}$  in fluoride glass

对  $Yb^{3+}$  离子,由于它在近紫外到红外光区只有一个能级  $^2F_{5/2}$ ,所以不能用最小二乘法来计算它的 Judd-Oflet 参数。不过,能级  $^2F_{5/2}$  的自发辐射寿命可以通过下式计算<sup>[13]</sup>:

$$A(^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}) = \frac{8\pi n^2}{\lambda_p^2} \int \sigma_a(\lambda) d\lambda, \quad (10)$$

上式中  $\lambda_p$  为峰值波长。图 3 给出了能级  $^2F_{5/2}$  的吸收截面。(10) 式的计算结果为  $A(^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}) = 564.1 s^{-1}$ ,  $\tau_s = 1.77 ms$ 。这一结果与文献[14]中的测量结果( $\tau_s = 1.78 ms$ )一致。把它代入(4)式中,

可得  $\epsilon = 10274.3 cm^{-1}$ 。从而,跃迁  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  的发射截面可以通过(1)式计算出来,结果示于图 3。

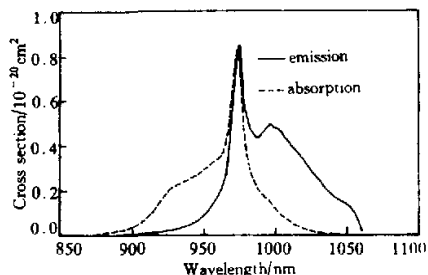


Fig. 3 The absorption and emission cross sections of  $Yb^{3+}$  in the fluoride glass

对  $Er^{3+}$  离子  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的发射截面也可以用同样的方法计算出来。由于在文献[15]中用 Judd-Oflet 理论对  $Er^{3+}$  离子光谱性质已经作了详细的分析,所以在这里仅引用其结果。从文献[15]中可得  $\tau_s = 9.24 ms$ 。将这一结果代入(4)式可得  $\epsilon = 6642.3 cm^{-1}$ 。根据(1)式计算所得的  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的发射截面如图 4 所示。

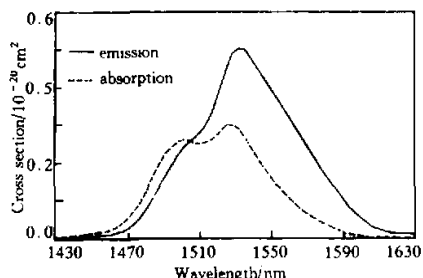


Fig. 4 The absorption and emission cross sections of  $Er^{3+}$  in the fluoride glass

从上面的推导和计算中可以看出,用 McCumber 理论和 Judd-Oflet 理论计算稀土离子的发射截面,其质是先用 Judd-Oflet 理论计算能级

的辐射寿命,再根据(4)式和(1)式分别推导出能量参数  $\epsilon$  和发射截面。由于 McCumber 理论是一种普遍适用的理论,所以这一方法的适用性将由 Judd-Oflet 理论的适用范围确定。Judd-Oflet 理论对大多数稀土离子是适用的,但  $\text{Pr}^{3+}$  离子是一个例外,用 Judd-Oflet 理论计算它的光谱性质会产生很大的偏差<sup>[16]</sup>。所以当用 McCumber 理论计算  $\text{Pr}^{3+}$  离子的发射截面时,能级的辐射寿命由实验测量确定。

**结论** McCumber 理论和 Judd-Oflet 理论的有效结合可以用来计算稀土离子从激发态向基态跃迁的发射截面。在这种方法中,只需要测量离子的吸收光谱,而吸收光谱的测量技术已很成熟、可靠,所以这种确定发射截面的方法比较简单。氟化物玻璃中  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  离子的发射截面的计算表明这种方法很实用,特别适用于具有再吸收效应、不容易准确测量能级的发射寿命和谱线强度的稀土离子。

### 参 考 文 献

- [1] McCumber D E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. *Phys. Rev.*, 1964, **136** (4A):A954~A957
- [2] Miniscalwo W J, Quimby R S. General procedure for the analysis of  $\text{Er}^{3+}$  cross sections. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(4): 258~260
- [3] Payne S A, Chase L L, Smith L K *et al.*. Infrared cross-section measurements for crystals doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$ . *IEEE J. Quant. Electron.*, 1992, **QE-28**(11):2619~2630
- [4] Payne S A, Caird J A, Chase L L *et al.*. Spectroscopy and gain measurements of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{SrF}_2$  and other fluoride-structure hosts. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1991, **8**(4): 726~741
- [5] Martin W E, Milam D. Gain saturation in Nd-doped laser materials. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1982, **QE-18**(7): 1155~1163
- [6] Payne S A, Chase L L, Newkirk H W *et al.*.  $\text{LiCaAlF}_6$ :  $\text{Cr}^{3+}$ : a promising new solid-state laser material. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1988, **QE-24**(11):2243~2251
- [7] Sumida D S, Fan T Y. Effect of radiation trapping of fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(17):1343~1345
- [8] McCumber D E. Theory of photon-terminated optical masers. *Phys. Rev.*, 1964, **134**(2A):A299~A306
- [9] Judd B R. Optical absorption intensities of rare earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3):750~761
- [10] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(2):511~520
- [11] Sanz J, Cases R, Alcalá R. Optical properties of  $\text{Tm}^{3+}$  in fluorizirconate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **93**(2/3):377~386
- [12] Taninura K, Shinn M D, Sibley W A. Optical transitions of  $\text{Ho}^{3+}$  ions in fluorizirconate glass. *Phys. Rev. (B)*, 1984, **30**(5):2429~2437
- [13] Zou X, Toratani H. Spectroscopic properties and energy transfers in  $\text{Tm}^{3+}$  single- and  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  doubly-doped glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **195**(2):113~124
- [14] Allain J Y, Monerie M, Poignant H. Ytterbium-doped fluoride fibre laser operating at 1.02  $\mu\text{m}$ . *Electron. Lett.*, 1992, **28**(11):988~989
- [15] Shinn M D, Sibley W A, Drexhage M G *et al.*. Optical transitions of  $\text{Er}^{3+}$  ions in fluorizirconate glass. *Phys. Rev. (B)*, 1983, **27**(11):6635~6648
- [16] Seeber W, Downing E A, Hesselink L *et al.*.  $\text{Pr}^{3+}$ -doped fluoride glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **189** (3):218~226

## A Method to Calculate the Emission Cross Section of Rare-Earth Ions

Li Maohe<sup>1)</sup> Hu Hefang<sup>2)</sup> Qi Changhong<sup>2)</sup>

(1), Institute of Optical Fiber Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

(2), Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

(Received 12 October 1999; revised 7 January 2000)

**Abstract:** A method to calculate the emission cross section of rare-earth ions was introduced based on the combination of the McCumber theory with Judd-Oflet theory. The method is very simple and only needs to measure the absorption spectra. The emission cross sections of  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions from the first excited state to the ground state were calculated in this way. The results indicated that the method is practical.

**Key words:** emission cross section; optical property; rare-earth ions