

# 固体中反斯托克斯荧光制冷的两种基本机制\*

秦伟平 张家骅 陈宝玖

吕少哲 鄂书林 黄世华

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

**摘要** 研究和论述了激光制冷的两种机制——ASFCS和ASFCE, 以及它们的相互关系和应用条件. 提出了双机制并行制冷的概念, 探讨了双机制并行制冷的可能性.

**关键词** 反斯托克斯荧光, 激光制冷, 能量传递

## 1 引 言

1995年 Epstein 等人在《Nature》<sup>[1]</sup>上发表的一篇文章开创了制冷技术的一个新领域. 他们用激光作为泵浦源, 用反斯托克斯荧光作为热量的导出介质, 成功地通过激光诱导反斯托克斯荧光的方法用固体材料( $Zr_{0.9}La_{0.1}P_{0.9}W_{0.1}b^{3+}$ )实现了0.3K的降温. 这是一个历史性的突破. 紧接着, Clark 和 Rumbles<sup>[2]</sup>发表了用同一方法在液体中实现的激光制冷工作, 将温度降了3K. 在后来不长的时间里, Mungan<sup>[3]</sup>用该方法在玻璃光纤中实现了16K降温; 该研究组的 X. Luo 等人<sup>[4]</sup>在1997年底用同一种材料通过加大泵浦功率又将温度从室温降了21K.

最近中国科学院激发态物理开放实验室的研究人员结合以往对稀土材料的实验研究, 通过理论推导和计算提出了在荧光光谱的非均匀线型内, 处于不同均匀线型上的发光中心间的能量传递可以产生荧光制冷效应(ASFCE)的理论<sup>[5]</sup>, 认为激光制冷存在两种机制: 单中心反斯托克斯荧光制冷(ASFCS)和能量传递型的荧光制冷(ASFCE), 给出了理想情况下的制冷区曲线和相对制冷效率.

## 2 反斯托克斯荧光制冷

通过反斯托克斯荧光对材料进行激光制冷需要满足三个基本条件: 1. 材料中必须具有可光致发光的荧光中心; 2. 对吸收光谱的长波侧进行激发时, 有相当数量的荧光光子从短于激发波长的位置发出, 即具有反斯托克斯荧光发射特性; 3. 无辐射跃迁几率基本为零, 即辐射跃迁的量子效率接近于1. 也就是说, 用低能量的光激发发光介质, 使其发射出高能的光子, 从而将发光介质中的原有能量带出介质外, 并且多数的激发光子都导致了另一个大能量的荧光光子放出, 产生制冷效应. 如果我们用激光作为泵浦源, 同其它制冷方式相比, 激光就象制冷泵, 所以有人也称其为“光子泵”<sup>[6]</sup>. 反斯托克斯荧光作为带走介质热量是“光子泵”的特点. 这两种光子间的能量差就是材料的热激发所形成的. 也就是说, 材料中的热能转变成了光能, 并以荧光的形式被带走, 而材料的温度

\* 国家重点基础研究发展规划基金, 中国科学院重点基金, 国家自然科学基金资助项目

1998年8月1日收到

会降低, 达到制冷的目的. 这就是反斯托克斯荧光制冷的基本原理.

实现反斯托克斯荧光制冷存在着两种机制——单中心反斯托克斯荧光制冷(ASFC-SC)和能量传递型的荧光制冷(ASFCET). 虽然它们都能实现反斯托克斯荧光制冷, 但它们的物理机制存在着很大的差别. 因此也就会在不同的物理条件下起作用. 目前实验上所观察到的激光制冷都是用ASFCSC机制进行解释的, 能量传递型荧光制冷还没人证明其存在.

### 3 单中心反斯托克斯荧光制冷(ASFCSC)

在以往的反斯托克斯荧光制冷的研究中, 研究者们采用的物理模型都如图1所示. 一个发光中心吸收较低能量的光子后, 再发射出较高能量的光子. 吸收光子、吸收声子、热平衡及发射光子等过程都在同一发光中心进行. 因此, 我们称其为单中心反斯托克斯荧光制冷模型(Anti-Stokes Fluorescent Cooling in Single Center 简称: ASFCSC).

图中所示是一个具有基态和激发态的发光中心:  $11 \sim 1n$  为基态的  $n$  个斯塔克劈裂能级,  $21 \sim 2m$  为激发态  $m$  个斯塔克劈裂能级. 如果基态和激发态之间具有比较大的能级间距, 根据能隙定理, 激发态向基态的跃迁以辐射跃迁为主, 无辐射跃迁的几率非常小, 可以忽略. 因此, 处于上能级的激发态只能通过发射一个光子的形式向下能级弛豫. 我们也可以说, 系统的辐射跃迁(荧光)量子效率接近1: 每吸收一个具有能隙宽度大小的光子便放出一个光子.

假设相邻的两个斯塔克劈裂能级间的距离最大只有几个  $kT$ ,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为制冷时的绝对温度. 当这两个斯塔克劈裂能级间的热平衡被破坏后, 在极其短暂的时间内(几个皮秒或更快)两个能级将重新达到热平衡. 如上就构成了一个单中心反斯托克斯荧光制冷(ASFCSC)系统. 例如, 一个窄带光源(也就是说, 激光)被调谐到激发基态  $1n$  向激发态  $21$  之间的跃迁, 能级  $21$  就会变得过布居, 从而相对于  $22 \sim 2m$  之间的热平衡就不复存在了. 为了恢复热平衡, 一些处于激发态斯塔克劈裂能级  $21$  上的粒子将瞬间地转移到较高的能级  $22 \sim 2m$  上. 随后处于  $21 \sim 2m$  能级上的粒子就马上会以辐射跃迁的方式弛豫到基态,  $11 \sim 1n$ : 能级  $21 \sim 2m$  向  $11 \sim 1n$  的跃迁都会辐射荧光. 这样的荧光辐射弛豫, 典型地发生于纳秒到毫秒量级的时间范围内, 比激发态之间的热平衡要慢得多. 很明显, 发射的光子的平均能量比吸收光子的平均能量大. 这个能量差就是受激能级之间达到热平衡所需要的热吸收, 并且被固体材料所发的荧光带走, 结果造成了制冷效应.

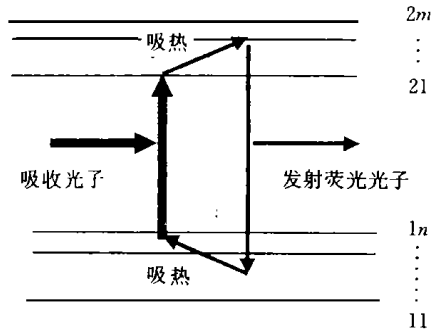


图1 单中心反斯托克斯荧光制冷模型

Fig. 1 The model of anti-Stokes fluorescent cooling in single center.

## 4 能量传递型的荧光制冷机制(ASF CET)

在晶体中, 荧光光谱的非均匀线宽为零点几到几个波数; 而在玻璃或混晶等非晶材料中可以达到几十个甚至超过100个波数.

当非均匀线型内不同中心之间存在着能量传递时, 激发一种中心, 就可以观察到非均匀线型内其它中心的发射. 如图2所示, A、B和C为三种周边环境不同的发光中心, D为整个荧光发射谱的非均匀线型. 如果我们对处于中间位置的A中心进行选择激发, 除了A的发光外, 我们还可以观察到B和C的发光(条件是A、B、C之间存在能量传递). 由于A到B及A到C的激发态间具有一定的能量差, 因此, 这样的能量传递一定是由声子辅助而发生的. A的激发态能量高于B的激发态能量, 能量传递的结果是放出声子; A的激发态能量低于C的激发态能量, 能量传递的结果是吸收声子. 如果能量传递发生在后一种情况, 传递过程将吸收基质的热量, 而吸收的热量又由C中心的荧光发射带出. 这样, 就产生了能量传递型的荧光制冷效应(Anti-Stokes Fluorescent Cooling by Energy Transfer 简称: ASF CET).

根据能量传递的理论和实验我们知道, 非均匀线型内不同中心间能量传递的主要形式是: 单声子辅助的能量传递和双位置非共振过程. 当非均匀线型很宽时, 多数传递是在大能量失配的条件下发生的. 单声子过程是该条件下的主要过程, 发生双声子或多声子辅助的过程的几率较小, 可以忽略. 当非均匀线宽不是很宽时, 非均匀线型内中心间的能量失配也比较小, 因此发生双声子辅助的能量传递的几率远大于单声子过程.

## 5 结论与讨论

进行反斯托克斯荧光制冷的条件一经满足, 就可以达到激光制冷的目的. 究竟是哪种制冷的物理机制起作用取决于所用材料的物理特性. 而两种机制运行都必须满足如下的必要条件: 1. 具有光致发光中心; 2. 光致荧光的量子效率接近于1.

对于单中心反斯托克斯荧光制冷来说, 基态和激发态能级至少有一个具有斯塔克劈裂, 如果两个能级都具备斯塔克劈裂的特点, 反斯托克斯荧光制冷将更加有效. 同时在对材料进行激发时要选择吸收光谱的长波侧. 然而, 这样的选择并不是无限制的, 由于越靠近吸收带的边缘对激发光的吸收越弱, 光致荧光的效率就越低.

对于能量传递型的反斯托克斯荧光制冷来说, 需要另外两个必要条件: 1. 非均匀线型内不同中心之间存在着能量传递. 2. 光的激发波长应选择在非均匀线型内的长波侧. 然而, 这样的选择也不是无限制的, 越靠近非均匀线型的边缘的发光中心, 其粒子占有

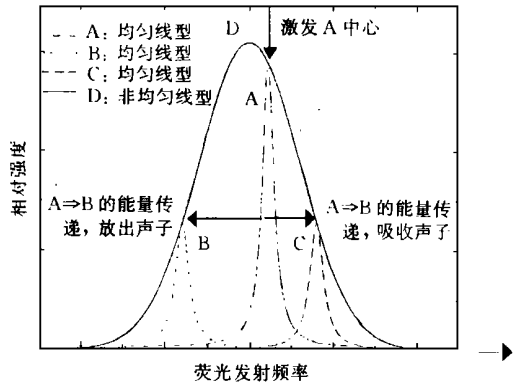


图2 能量传递型荧光制冷模型

Fig. 2 Model of anti-Stokes fluorescent cooling by energy transfer.

数越小, 因此对激发光吸收也就越弱.

如果我们适当地选择基质材料、发光中心以及发光中心的浓度, 就有可能构造出两种机制共同起作用的材料, 在这里我们称它为双机制并行制冷. 比如, 稀土离子的能级劈裂及光谱宽化受基质的影响, 玻璃中由于结构的无序性, 可能出现满足双机制并行要求的离子的子集. 发光中心的掺杂浓度是影响能量传递速率和带来浓度猝灭的重要因素, 适当地选取掺杂浓度就有可能得到双机制并行的反斯托克斯荧光制冷材料.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Epstein I, Buchwald M I, Edwards B C *et al*, *Nature*, 1995, **377**: 500.
- [ 2 ] Clark J L, Rumbles G. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**: 037.
- [ 3 ] Mungan E *et al*, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 030.
- [ 4 ] Luo X, Eisaman M D, Gosnell T R. *Opt. Lett.*, 1998, **23**: 639.
- [ 5 ] Qi Weiping, Zhang Jiahua, Huang Shihua. *Acta Physica Sinica*, 1998, **47**(8): 1397(in Chinese).
- [ 6 ] Djeu. *Opt. Commun.*, 1978, **26**: 354.

# TWO BASIC MECHANISMS IN ANTI-STOKES FLUORESCENT COOLING OF SOLIDS

Qin Weiping Zhang Jiahua Chen Baojiu

Lu Shaozhe E Shulin Huang Shihua

(*Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

(*Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

## Abstract

In this paper, we discussed two mechanisms, Anti-Stokes Fluorescent Cooling in Single Center (ASFCSC) and Anti-Stokes Fluorescent Cooling by Energy Transfer (ASFCET). We also discussed the relationship between ASFCSC and ASFCET and derived their working condition. It was pointed out that the two mechanisms might run simultaneously to increase the cooling efficiency.

**Key words** anti-Stokes fluorescence, laser cooling, energy transfer