

激光制冷中能级间距的选择

秦伟平^{1,2}, 陈宝玖¹, 秦冠仕¹, 杜国同²

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021;

2. 吉林大学 电子工程系; 吉林大学 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130023)

摘要: 激光制冷问题的核心是材料的选择。荧光中心能级的间距是其中的一个关键指标。确定合理的能级间距有助于选择合适的激光制冷材料。能级间距决定了对激光制冷至关重要的两个因素: 量子效率和无辐射跃迁速率。如果单纯地从制冷功率的角度来看, 能级间距越大量子效率越高, 也越有利于荧光制冷。但当能级间距宽到某一值后, 制冷功率基本上保持不变。如果从热-光转换效率的观点来考察激光制冷的效率问题, 能级间距宽度的合理取值就应该小得多。如果在选择激光制冷材料时, 确定制冷功率具有第一位的重要性, 那么, 能级间距选择在 5000cm^{-1} 左右的宽度是比较合适的。这不仅可以确定较大的热-光转换效率, 同时也基本上保证了很高的制冷功率。

关键词: 激光制冷; 反斯托克斯荧光制冷; 能级间距; 热-光转换效率

中图分类号: O483

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)02-0099-05

1 引 言

自 1929 年 P. Pringsheim^[1] 提出反斯托克斯荧光制冷的物理思想后, 人们围绕着荧光制冷问题开展了许多的研究工作。自 1981 年 N. Djeu^[2] 首次在实验上观测到气体的荧光制冷现象后, 人们用液体和固体材料都实现了反斯托克斯荧光制冷。由于这项技术具有全光性, 它的制冷器具有体积小、重量轻、无电磁辐射、无振动、无噪声等特点, 因此也就具有了非常诱人的应用前景和符合军事、空间、集成光学、微电子、医学等领域的特殊要求, 而被国外研究者所重视。

反斯托克斯荧光制冷 (Anti-Stokes Fluorescent Cooling) 也被称为激光制冷 (Laser Cooling)。它是由激光照射而引起的发光材料发出反斯托克斯荧光时产生的一种特殊物理现象。由于该项技术中光泵浦必须采用选择激发的方式, 而普通光源的谱线宽度比较宽, 难以达到要求。人们在激光技术发明以前, 用汞灯等光源进行过尝试, 结果都没有成功。当激光出现后, 激光所具有的特殊的单色性和高强度为反斯托克斯荧光制冷研究奠定了基础。国外的研究人员更喜欢用 "Laser Cooling" 来称谓反斯托克斯荧光制冷技术。

激光制冷材料的选择无疑是该项研究中必须首要解决的问题。人们讨论和研究了许多种材料

做为荧光制冷介质的可能性。1961 年在 Berkeley 召开的量子电子学会议上, S. Yatsiv^[3] 在其报告中对 Gd^{3+} 离子进行了讨论, 他选择钷离子是由于它的基态到激发态之间的能级间距非常大 ($\sim 300\text{nm}$), 因此应该具有很高的量子效率。它特殊的能级结构应非常有利于观测到荧光制冷现象。然而, 在那个时代可以选用的光源也只有经过滤光的汞灯, 大大地降低了该过程的效率。1962 年之后, 随着激光器的发明, 从实验上观察荧光制冷真正成为可能。T. Kushida 和 J. E. Geusic^[4] 在 Bell 实验室利用 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 激光器去泵浦一个相同材料 ($\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$) 的制冷器样品。他们是这样考虑的, 受激激光发射的平均能量应该比第二块晶体的同一对能级间的自发辐射的平均能量低。但他们没有观察到净的制冷效应, 其中的一个原因是样品中的稀土不够纯净, 造成了吸收和无辐射弛豫, 产生了寄生热。当然, 对于 Nd^{3+} 离子来说还存在着另外一个问题, 在所用的激发态能级的上面和下面存在着一些其它的 4f 带, 退激发过程中存在着无辐射跃迁, 产生了大量的声子, 从而抵消了过程中的制冷效应。直到人们找到了 ZBLANP: Yb^{3+} 玻璃材料时^[5], 激光制冷研究才真正引起了重视。

但我们并不能说 ZBLANP: Yb^{3+} 玻璃材料就是最理想的激光制冷介质。因为从热力学的角度

收稿日期: 1999-11-29; 修订日期: 1999-12-21

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 稀土 G1998061320)及中国科学院重点基金, 国家自然科学基金(59872042, 69708003)资助项目

作者简介: 秦伟平(1961-), 男, 博士, 研究员, 毕业于清华大学工程物理系, 从事凝聚态物理中的发光学研究。

来讲,不管用什么方式进行制冷都存在着制冷效率问题。在激光制冷技术中,要解决这样的问题正确地选择荧光中心是关键。而能级结构又是选择荧光中心的关键,在前人的工作中考虑过能级结构的问题。例如, S. Yatsiv 考虑用 Gd^{3+} 离子作为反斯托克斯荧光制冷的荧光中心,因为 Gd^{3+} 离子的基态到激发态具有非常大的能级间距。虽然大的能级间距可以保证无辐射弛豫的几率非常小,但激发 Gd^{3+} 离子就需要能量较高的光子。这样就会带来另外的一些问题,如基质对泵浦光的吸收以及对荧光的再吸收。这两种吸收效应都会大大地降低 Gd^{3+} 离子作为反斯托克斯荧光制冷中心的效果,甚至就根本不可能产生制冷效应。另外,用非常高能量的光子去抽取能量很小的声子也是一种能量的浪费。

本文的目的就是要探讨怎样的能级间距对激光制冷的实现是理想的,同时还可以保证激发光子能量的合理利用。为此我们引入了热-光转换效率来衡量在激光制冷过程中对激发光子能量的利用率。

2 热-光转换效率

在热力学中人们使用制冷系数来衡量制冷机的制冷效率。它的定义为从低温热源抽取的热量与外界对制冷机所做功的比。由于激光制冷技术的特殊性,我们需要另外一个物理量来衡量制冷效率,这就是热-光转换效率。用它来表征泵浦能量与抽取(或释放)的热量间的关系。通过它可以看出热转变为光或光转变热的效率。

当一个光子泵浦发光中心后,发光中心将发射另外一个光子或将外来的光子能量全部地或部分地转变为热量(振动)。当发射荧光时,荧光光子的能量或者大于吸收光子的能量或者小于等于吸收光子的能量。通过前者可以实现反斯托克斯荧光制冷,而后者可以导致发热。下面我们就光激发-荧光发射过程中的热-光转换效率问题进行研究和讨论。

在此,我们将热-光转换效率记为 Ω 。对于某一次泵浦荧光过程,我们定义:

$$\Omega_i = \frac{\Delta Q_i}{\hbar \omega_i} \quad (1)$$

其中, ω_i 为发光中心吸收的第 i 个泵浦光子的角频率, ΔQ_i 为第 i 次泵浦-发射后荧光光子能量与激发光子的能量差。 $\Omega_i > 0$ ($\Delta Q_i > 0$) 表示荧

光光子通过泵浦-发射带走了热量,即将热量转变成了光; $\Omega_i < 0$ ($\Delta Q_i < 0$) 表示泵浦-发射过程将部分泵浦光子的能量转变为了热能。

对于持续了一段时间的泵浦-荧光过程,我们定义平均热-光转换效率为:

$$\Omega = \frac{\sum_i \Delta Q_i}{\sum_i \hbar \omega_i} = \frac{P_{flu} - P_{abs}}{P_{abs}} \quad (2)$$

其中, P_{abs} 为荧光中心吸收的泵浦光功率, P_{flu} 为荧光中心发射的荧光功率。

通过对热-光转换效率的研究,我们可以看出在不同能量的光子泵浦时泵浦-发射过程的热力学行为。

由(1)式我们可以看到,在 ΔQ_i 不变的情况下,即在参与的声子能量不变的情况下,基态和激发态的能隙比较小的中心在小能量的光子泵浦下具有较大的热-光转换效率。当然,我们知道基态和激发态能隙小的发光中心具有较大的无辐射跃迁几率,释放声子的效应会大大地抵消制冷的效果。

3 能级间距对制冷效率的影响

因此,在选择制冷介质的发光中心时,存在着-对需要权衡的矛盾。为了保证发光中心高的荧光量子效率,基态和激发态的能级间距要尽量大;为了增加热-光转换效率,则泵浦激光光子的能量越小越好。因此,适当地选择荧光中心的能级间距是解决问题的关键。

下面我们考虑一个最简单的发光中心发生泵浦-荧光过程时的情况。如图 1 为一个激发态能级劈裂的二能级系统,基态到激发态下面的劈裂能级的间距为 ΔE , 激发态的劈裂间距为 δ 。

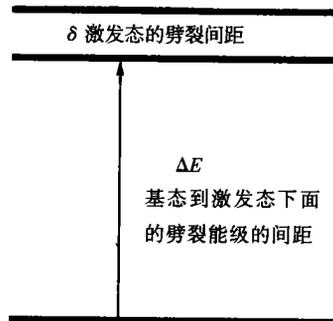


图 1 一个激发态能级劈裂的能级结构图

Fig. 1 A simple energy-levels structure.

无辐射跃迁的速率与能级间距呈指数关系,即:

$$W_{mp} = W_0 \exp(-\alpha \Delta E) \quad (3)$$

其中, W_{mp} 为多声子弛豫速率, W_0 和 α 为大于零的常数。1977年 C. B. Layne 和 W. J. Weber^[7] 曾经对 W_0 和 α 的值进行了实验测定, 他们利用 Nd^{3+} 离子的 ${}^4G_{7/2}$, ${}^2P_{3/2}$, ${}^4F_{3/2}$, Er^{3+} 离子的 ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4I_{11/2}$, Tm^{3+} 离子的 3H_4 到下面一个能级的间距, 分别在硅酸盐玻璃和氟铍酸盐中对 W_0 和 α 参数进行了拟合计算, 得到 $W_0 = 9 \times 10^{11} s^{-1}$, $\alpha = 6.3 \times 10^{-3} cm^{-1}$ 。利用这两个参数我们首先估算一下光激发发射过程热效应为零时的能级间距。我们假设泵浦-荧光过程中只存在着无辐射跃迁和辐射跃迁两种过程, 不考虑杂质离子、荧光再吸收、能量传递等其它过程的存在。另外, 我们还对声子振动做单频近似, 并假设参与上述过程的声子能量就等于 δ 。因此, 单位时间内无辐射跃迁产生的声子数为:

$$W_0 \exp(-\alpha \Delta E) \frac{\Delta E}{\delta}, \quad (4)$$

当发生反斯托克斯荧光发射时, 每次跃迁都只吸收并通过发射反斯托克斯荧光带走一个声子。因此, 单位时间内辐射跃迁吸收的声子数为:

$$(W_{pump} - W_0 \exp(-\alpha \Delta E)) \exp(-\frac{\delta}{kT}). \quad (5)$$

其中, W_{pump} 为泵浦速率, 即单位时间吸收泵浦光跃迁到激发态上的粒子数。我们假设 W_{pump} 只与泵浦光功率和吸收系数有关, 在下面的处理过程中可以认为 W_{pump} 是一个常数。当泵浦-跃迁(辐射、无辐射)过程达到平衡时, 辐射跃迁的速率为 $(W_{pump} - W_{mp})$, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度。如果泵浦-荧光过程不产生任何热效应, 则(4)式和(5)式相等。因此, 我们得到如下方程:

$$W_{pump} \exp(\alpha \Delta E) - \frac{W_0 \Delta E}{\delta} \exp(\frac{\delta}{kT}) - W_0 = 0 \quad (6)$$

用数值法解上述方程, 我们得到: $\Delta E = 3827 cm^{-1}$ 。在数值计算中我们取 W_{pump} 为 $1.6 \times 10^3 s^{-1}$, 这是根据文献[6]中报道的在无辐射跃迁可以忽略时的辐射速率而得来的, δ 取 $160 cm^{-1}$, 这个值的大小相当于 Yb^{3+} 离子的 Stark 劈裂能级间距。当然, 上面得到的 ΔE 只能给出个大概的数值, 但从中我们已可以看出实现激光制冷的能级间距不一定要很大。

由平均热-光转换效率的定义(2), 我们可以得到反斯托克斯荧光制冷的功率为:

$$P_{cool}(\lambda_{pump}) = P_{abc}(\lambda_{pump}) \times \Omega = P_{abs}(\lambda_{pump}) \frac{\lambda_{pump} - \lambda_{fluo}}{\lambda_{fluo}} \quad (7)$$

其中, λ_{pump} 为泵浦光的波长, λ_{fluo} 为荧光发射平均能量所对应的波长, P_{cool} 为制冷功率, $P_{abs}(\lambda_{pump})$ 为介质吸收泵浦光的功率, 它是泵浦光波长的函数。因为发射的荧光波长一般不随激发光波长而变化, 所以从(7)式可以看出, 制冷功率与泵浦光波长基本上呈正比关系。泵浦光能量越低, 一次反斯托克斯荧光制冷所带走的相对能量越大, 即热-光转换效率越大。另外, 激光制冷功率:

$$P_{cool} = [W_{fluo} \exp(-\frac{\delta}{kT}) - W_{mp} \frac{\Delta E}{\delta}] \delta$$

其中, W_{fluo} 为荧光发射速率, 方括号中的第一项为可以到达激发态上面能级的粒子数, 第二项为多声子弛豫产生的声子数。进一步计算得到:

$$P_{cool} = (W_{pump} - W_{mp}) \delta \exp(-\frac{\delta}{kT}) - W_{mp} \Delta E = W_{pump} \delta \exp(-\frac{\delta}{kT}) - W_0 [\Delta E + \delta \exp(-\frac{\delta}{kT})] \exp(-\alpha \Delta E) \quad (8)$$

图2为由(8)式数值计算得到的激光制冷功率与制冷能级间距的关系曲线。在计算中我们取 $T = 300 K$, 其它值如上所列。从图中曲线我们可以看到, 当能级间距大于 $3827 cm^{-1}$ 后, 共振地选择激发态的下面子能级, 荧光中心可以产生激光制冷效应, 随着能级间距的增大制冷功率也不断地增加, 并最终趋于某一恒定值:

$$W_{pump} \delta \exp(-\delta/kT) \quad (9)$$

这是由于随着能级间距的增加, 量子效率不断增加并最终趋于1所引起的。所以我们可以看到, 当能级间距大到一定程度后, 继续增加能级宽度已无助于制冷功率的增加。

利用(8)式, 我们可以得到激光制冷过程中的热-光转换效率:

$$\Omega = \frac{\sum_n \Delta Q_i}{\sum_n \hbar \omega_i} = \frac{W_{pump} \exp(-\frac{\delta}{kT}) \delta}{W_{pump} \Delta E} - \frac{W_0 [\frac{\Delta E}{\delta} + \exp(-\frac{\delta}{kT})] \exp(-\alpha \Delta E) \delta}{W_{pump} \Delta E} = \frac{\delta \exp(-\frac{\delta}{kT})}{\Delta E} - \frac{\delta W_0}{W_{pump} \Delta E} [\frac{\Delta E}{\delta} + \exp(-\frac{\delta}{kT})] \exp(-\alpha \Delta E) \quad (10)$$

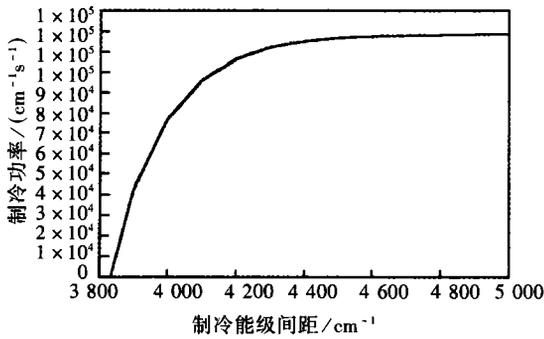


图 2 激光制冷功率与制冷能级间距的关系

Fig.2 Relationship between cooling power and the energy gap of ground state to the lower sublevel of excited state used in laser cooling.

图 3 为对(10)式进行数值计算所得到的激光制冷中的热-光转换效率曲线。计算中取 $T = 300\text{K}$, 其它参数与前面计算所用值相同。

从图中的曲线我们可以看到, 当能级间距大于 3827cm^{-1} 后热-光转换效率大于零。从 3827cm^{-1} 到 4372cm^{-1} 之间, 热-光转换效率迅速增加, 并在 4372cm^{-1} 处达到极大值, 即激光制冷的热-光转换效率达到最高值, 这意味着在这样的能量间距下, 能量的利用率最大。能级间

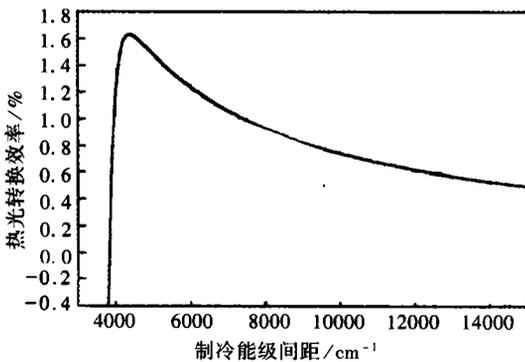


图 3 激光制冷中, 热-光转换效率与能级间距的关系

Fig.3 Relationship between heat-light converting efficiency and the energy gap of ground state to excited state used in laser cooling.

距继续增加后, 热-光转换效率逐渐变低。因此, 从热-光转换效率的角度来看, 一味地追求大的能级间距是不正确的。因为, 大的能级间距固然可以带来高的量子效率, 可以产生较高的制冷效率, 但对泵浦光的能量的利用率却变得越来

低, 同时也容易造成基质对泵浦光和荧光的吸收。

4 讨论与结论

激光制冷问题的核心是材料的选择。荧光中心能级的宽度是其中的一个关键。确定合理的能级间距有助于我们对激光制冷材料的选择。能级间距决定了两个对激光制冷至关重要的因素: 量子效率和无辐射跃迁速率。如果单纯地从制冷功率的角度来看, 能级间距越大量子效率越高, 因此, 制冷功率也就越高。但从图 2 我们可以看到, 当能级间距宽到某一值(图中约为 4800cm^{-1}) 后, 制冷功率基本上保持不变。如果我们从热-光转换效率的观点来考察激光制冷的效率问题, 能级间距的合理取值就应该小得多。在 4372cm^{-1} 处热光转换效率达到最大值, 这时泵浦光能量的利用率最高。如果我们在选择激光制冷材料时确定制冷功率具有第一位的重要性, 那么, 能级间距选择在 4800cm^{-1} 的宽度是非常合适的。这不仅可以确定较大的热-光转换效率, 同时也基本上保证了制冷功率不受影响。

对于 ZBLANP 玻璃材料中的 Yb^{3+} 离子, 能级 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$ 之间的能量间距约为 10000cm^{-1} , 计算得到的无辐射跃迁寿命约为一年 (10^7 秒)。 Yb^{3+} 离子的辐射跃迁寿命为毫秒量级, 因此辐射跃迁与无辐射跃迁的寿命相差 10 个数量级。如果说每发生 60 次反斯托克斯荧光跃迁和一次无辐射跃迁就可以使系统达到热平衡, 那么辐射跃迁与无辐射跃迁的寿命之比应为 1:60 的数量级。从此可以判断用于激光制冷的发光中心的能级间距可以缩小一个数量级, 即为几千个波数。这样可以将制冷效率提高若干倍。

对于稀土离子来说, Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 的最低激发态能级到基态能级的间距都符合上面的能级间距大小的要求, 并具有比 Yb^{3+} 离子更高的热-光转换效率。

在上面的计算与讨论中, 使用了比较简单的物理模型和不具备普遍意义的一些数据, 因此, 在很大程度上这些结果只能是看成定性的。在针对具体材料时还有许多因素要考虑, 因此, 上述结果和结论在用到不同的基质和发光中心时需要根据情况调整参数。

参 考 文 献

- [1] Pringsheim P. Zwei Bemerkungen über den Unterschied von lumineszenz-und temperaturstrahlung [J]. *Z. Phys.*, 1992, 57(8):739-747.
- [2] Djeu N, Whitney W T. Laser cooling by spontaneous anti-Stokes scattering [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 46(4):236-239.
- [3] S Yatsiv S. Anti-Stokes fluorescence as a cooling process, *Advances in Quantum Electronics* [M]. New York, Columbia Univ., 1961, 200-213.
- [4] Kushida T, Geusic J E. Optical refrigeration in Nd-doped yttrium aluminum garnet[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, 21(16):1172-1175.
- [5] Epstein I, Buchwald M I, Edwards B C, *et al.* Observation of laser-induced fluorescent cooling of a solid [J]. *Nature*, 1995, 377(12):500-502.
- [6] Gosnell T R, Laser cooling of a solid by 65K starting from room temperature [J]. *Optics Lett.*, 1999, 24(15):1041-1043.
- [7] Layne C B, Webr M J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glass [J]. *Phys. Rev.*, 1997, B16(7):3259-3261.

Energy Gap Choosing in Laser Cooling

QIN Wei-ping^{1,2}, CHEN Bao-jiu¹, QIN Guan-shi¹, DU Guo-tong²

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences. Changchun, 130021, China;

2. Electronic Engineering Department, National Integrated Optoelectronics Laboratory, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract

The main problem in laser cooling investigation is to choose materials. One of the keys is the energy width split out between ground state and excited state of luminescence center. Choosing the energy space reasonably will help us to determine laser-cooling media correctly. The energy gap of two states determines two important elements in laser cooling, quantum efficiency and multiphonon relaxation rate. Only as for cooling power in laser cooling, the more the energy gap splits, the higher quantum efficiency is and the more powerful is to fluorescent cooling. When the energy gap reaches a certain width or more, the cooling power will almost keep unchanging. If heat-light converting efficiency is considered in laser cooling, the energy gap in reason should be much narrower. If we confirm that it is the most important to keep cooling power at the highest level, then, it is more appropriate to choose the energy gap at 5000cm^{-1} than $10\,000\text{cm}^{-1}$ of Yb^{3+} , because, the choosing can not only confirm higher heat-light converting efficiency, but also ensure in substance a high cooling power.

Key words: laser cooling; Anti-Stokes fluorescent cooling; energy gap; heat-light converting efficiency