

能量传递制冷机制中激光制冷的最佳泵浦频率和最大制冷效率

秦伟平^{1,2}, 陈宝玖¹, 秦冠仕¹

杜国同², 许 武¹, 黄世华¹

(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: 在能量传递型激光制冷中, 对于非均匀线宽比较窄的情况, 引起最大制冷效率的激发光频率不随温度的变化而变化, 最大制冷效率与温度呈三次幂的关系。对于非均匀线宽比较宽的情况, 随着温度的降低, 最佳激发光频率与非均匀线形的中心频率差越来越大, 并在较低的温度下迅速拉大它们间的距离。由能量传递机制所引起的荧光制冷最大效率也随着温度的降低而越来越低, 并在最后趋于零。它们随温度的降低而降低的规律与实验中得到的结论相符合。

关键词: 激光制冷; 反斯托克斯荧光制冷; 泵浦频率; 制冷效率; 能量传递

中图分类号: O483

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)02-0094-05

1 引 言

反斯托克斯荧光制冷自提出^[1]到第一次观察到实验现象^[2]经历了约50年的时间, 而从美国 Los Alamos 实验室的研究人员首次观察到固体中的激光制冷现象^[3]到将温度降到比家用冰箱温度还低的程度^[4]只用了短短的4年时间。该项研究的迅速发展预示着它可能在不久的将来进入实用化阶段, 并将推动一些与温度相关的高技术走向应用。激光制冷做为一项高新技术将会在微电子、光计算、光存储、空间技术和军事等领域具有广泛的应用前景。

反斯托克斯荧光发射是一种较为普遍的发光现象, 但从宏观统计的观点来看, 反斯托克斯荧光发射与反斯托克斯荧光制冷不能直接等同起来。

通过反斯托克斯荧光过程对材料进行激光制冷需要满足四个基本条件:

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, 即平均的荧光发射能量要高于泵浦光子能量;
3. 发光中心的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。一般来说, 要求辐射能级与基态能级之间有一定的能量间距。
4. 所用的介质材料具有极高的纯净度, 杂质

含量非常小, 由杂质引起的无辐射过程基本不存在。

这就是说, 反斯托克斯荧光制冷是这样一种过程: 用低能量的光激发发光介质, 发光介质发射出高能量的光子, 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, 使发光介质产生了反斯托克斯荧光制冷效应, 那么, 与其它制冷方式相比, 泵浦激光就起到了制冷动力的作用; 反斯托克斯荧光充当了带走热量的载体。因此, 反斯托克斯荧光制冷也被人们称为“光子泵”技术^[5,6]。光子作为该技术的能量载体是“光子泵”的特征。泵浦光子和荧光光子间的能量差是由材料的热激发所形成的。在这样的过程中, 材料中的热能在“光子泵”的驱动下转变成了光能, 并以荧光的形式被带出发光介质。发光介质因此损失了能量, 导致材料的温度降低, 达到了制冷的目的。这就是反斯托克斯荧光制冷的基本条件和物理过程。

由上述基本条件和过程, 我们推论出实现反斯托克斯荧光制冷可以存在着两种机制——单中心反斯托克斯荧光制冷(ASFCSC)和能量传递型的荧光制冷(ASFCET)^[7,8]。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

收稿日期: 1999-11-29; 修订日期: 2000-04-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(937. 稀土 G1998061320), 中国科学院重点基金, 国家自然科学基金(59872043, 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。

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, 能量传递型的荧光制冷还没人在实验上证明其存在。在 ASFCET 中同样会存在着最佳泵浦频率和最大制冷功率的问题, 下面我们将就这两个问题进行讨论。

2 最佳泵浦频率和最大制冷功率

T. Holstein, S. K. Lyo, R. Orbach 等人^[9]从理论上研究了声子辅助的能量传递过程, 给出了能量传递与温度及能量失配的关系。我们根据他们建立的能量传递理论, 对由能量传递机制引起的反斯托克斯荧光制冷的可能性和制冷特征进行了研究。

根据传递时能量失配的大小, 我们将声子辅助的能量传递过程区分为单声子过程和双声子过程。在能量失配与声子能量相当的情况下, 单声子辅助的能量传递是主要过程。当能量失配很小时(\leq 几个波数), 多数声子的能量已经大于传递时失配的能量, 因此需要多个声子参与才能保证传递时的能量匹配(由于小能量声子的密度较低及声子相位因子的影响, 单声子辅助的能量传递几率不大)。此时, 产生一个 $\hbar\omega$ 声子, 湮灭一个 $\hbar\omega'$ 声子, $\hbar(\omega - \omega') = \Delta E$ 这样的双声子过程是有效的过程, ΔE 为两个发光中心间的能量失配。实验表明, 在多数双声子过程的系统中, 双位置非共振过程(或称单声子二级过程)是主要的。

如果存在两个二能级系统的发光中心, 假设它们之间的能量传递无辐射的。单位时间内发生激发态传递的几率由 Fermi 黄金规则给出^[9]:

$$W_{2 \leftarrow 1} = (2\pi/\hbar) \sum_{q_1, q_2} \dots$$

$$|t_{f \leftarrow i}|^2 \delta[\sum(\Delta n_{s,q} \hbar\omega_{s,q}) \pm \Delta E_{12}] \quad (1)$$

其中, $t_{f \leftarrow i}$ 是“ t ”矩阵, delta 函数中的求和是对始末态间所有声子数的变化进行的。 i, f 分别表示始态和末态, $\Delta n_{s,q}$ 是极化率为 s , 波矢为 q 的声子数从始态到末态的变化, s, q 为声子的振动频率, ΔE_{12} 为发光中心 1 和 2 间的能量失配。

t 矩阵的一般表示式为^[9]:

$$t_{f \leftarrow i} = \langle f | H | i \rangle + \sum_{m_1} \frac{\langle f | H | m_1 \rangle \langle m_1 | H | i \rangle}{E_i - E_{m_1} + I_s} + \sum_{m_1, m_2} \frac{\langle f | H | m_1 \rangle \langle m_2 | H | m_1 \rangle \langle m_1 | H | i \rangle}{(E_i - E_{m_1} + I_s)(E_i - E_{m_2} + I_s)} + \dots \quad (2)$$

其中哈密顿 $H = H_{s-s} + \sum_j H_{ph}(j)$, H_{s-s} 为两个

发光中心间相互作用的哈密顿, 只作用在电子波函数上; $\sum_j H_{ph}(j)$ 为声子和第 j 个发光中心上的电子相互作用的哈密顿和。 I_s 是振荡项或称为阻尼项。 $|i\rangle, |f\rangle, |m_1\rangle$ 和 $|m_2\rangle$ 分别代表了始态、末态及两个中间态。 E_i 为始态的能量, E_{m_1} 和 E_{m_2} 分别为两个中间态的能量。

非均匀线型内不同中心间的能量传递主要有两种形式: 单声子辅助的能量传递和单声子二级过程。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过程的几率比较小, 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的发生几率。

实验证明, 在小能量失配的条件下单声子二级过程是最重要的, 在频率 X 处激发产生的总热量为^[7]:

$$AT^3 g(X) X \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta) d\Delta = \frac{AT^3 X}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{X^2}{2\sigma^2}} \quad (3)$$

其中, $\sigma = [2\ln 2]^{-1/2} \cdot (\text{FWHM})$, $\Delta = \omega - \omega_0$, ω_0 为非均匀线型的中心频率。对(3)式求导并取极值:

$$\frac{AT^3}{\sqrt{2\pi\sigma}} [e^{-\frac{X^2}{2\sigma^2}} + X \cdot e^{-\frac{X^2}{2\sigma^2}} (-\frac{X}{\sigma^2})] = 0 \quad (4)$$

当 $X = \pm \sigma$ 时, (3)式有极值。 $X = +\sigma$ 时, (3)式有极大值, 即光致发热量最大; $X = -\sigma$ 时, (3)式有极小值, 光致吸热最大。

我们可以看到, 在 $X = -\sigma$ 时, 温度越高, 荧光制冷的效率也就越高; 反之, 随着体材料的温度不断降低, 荧光制冷效率也越来越低。这是由于固体中振动模为 q 的平均声子数:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/KT} - 1} \quad (5)$$

随着温度的降低而降低。声子的平均数目迅速下降, 导致了荧光制冷效率的降低。另外, 我们也可以注意到泵浦光的最佳制冷频率不随温度而变化^[7]。将 $X = -\sigma$ 代入(3)式, 我们得到在小能量失配下最大制冷效率与温度间的关系, 如图 1 所示。图中曲线表明, 温度越高, 可达到的最大制冷效率值越大, 它们之间呈三次幂的关系。

当谱线的非均匀线宽很宽时, 能量失配就会很大。我们用大能量失配的单声子辅助能量传递模型处理非均匀线宽很宽时的情况。

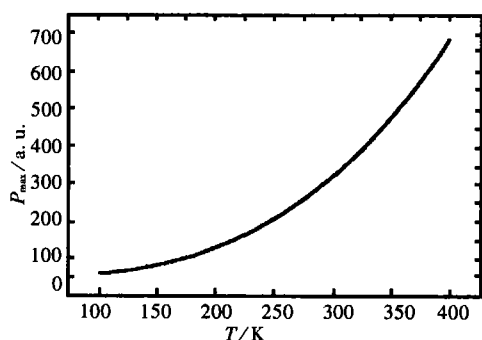


图 1 在小能量失配下,最大制冷效率与温度的关系

Fig.1 The relationship between the most cooling efficiency and temperature when energy mismatch is small.

在单声子辅助能量传递的情况下,整个过程发生的能量变化为^[6]:

$$Bg(X) = \int_0^{\infty} \frac{\mu^2}{e^{\mu/KT} - 1} \cdot$$

$$[e^{[\mu/KT]}g(\mu - X) - g(\mu + X)]d\mu \quad (6)$$

其中, B 为常数, $\mu = (X - \Delta)$ 。对(6)式进行数值积分后,可以看到有明显的制冷区存在^[7]。

对于大能量失配的单声子辅助能量传递过程,最大制冷效率随着温度发生变化,这一点与小能量失配的双声子辅助能量传递过程不同。我们定义制冷的最佳激发频率为: ω_{\max} , 所对应的相对制冷效率为: P_{\max} 。 ω_{\max} 和 P_{\max} 与温度之间的依赖关系如图 2 所示。图 2a 的纵坐标为 $(\omega_{\max} - \omega_0)/(2^{1/2}\sigma)$, 它体现了在不同的温度下最佳制冷频率 ω_{\max} 与非均匀线型的中心频率 ω_0 的相对关系。从图 2a 我们可以看到, 温度越低, 制冷的最佳泵浦频率越远离非均匀线型的中心频率, 可以实现的最大制冷功率也越小。这样的结果与 AS-FCSC 机制所得结论相似^[9,10]。

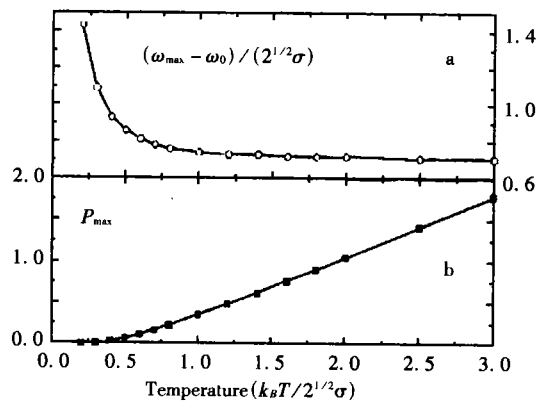


图 2 ω_{\max} (a)和 P_{\max} (b) 与温度之间的依赖关系

Fig.2 The relationships between ω_{\max} (a), P_{\max} (b) and temperature.

3 讨论与结论

近年来国外研究者在反斯托克斯荧光制冷方面取得了很大的进展,但在他们发表的论文中所有的研究人员都只考虑了单中心反斯托克斯荧光制冷机制—ASFCSC。无疑,ASFCSC 在固体的反斯托克斯荧光制冷中起着重要的作用,但 AS-FCET 也可以同时存在。实际上,人们对稀土离子的能量传递进行过大量的研究,即使是对于氟化物玻璃中的 Yb^{3+} 离子也做过能量传递方面的研究。L. E. Ageeva^[12]等人就发现了氟化物玻璃中的 Yb^{3+} 离子的发光光谱随时间发生形变的实验现象。他们发现 Yb^{3+} 荧光光谱随着时间向长波移动,温度越低、掺杂离子浓度越高这种移动和光谱形变就会越大。从此我们可以看出,氟化物玻璃中的 Yb^{3+} 离子间存在着能量传递过程,能量传递的速率与温度和掺杂离子浓度有着密切的关系。另外, J. A. Paisner^[13]等人研究了 Yb^{3+} 离子在激光共振激发下的荧光谱线窄化随时间变化的特性。他们测量的 Yb^{3+} 离子的时间分辨光谱表明,硅玻璃中掺杂浓度为 0.5% 的 Yb^{3+} 离子之间有能量传递发生。在对其它离子的能量传递的研究中, M. J. Weber^[14]等人观察到了磷酸盐玻璃中 Mo^{3+} 离子的 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 发光光谱随时间向高能侧移动的实验现象。这个现象充分地说明了能量传递机制可以引起反斯托克斯荧光发射,因此,在适当的条件下能量传递机制产生反斯托克斯荧光制冷是可能的。

以上的论述和实验现象表明,在一些发光材料中,特别是发光中心离子掺杂浓度比较高的发光材料中,发光中心间能量传递是非常重要的过程。它们在反斯托克斯荧光制冷中可能起着非常重要的作用,并影响制冷效率。

总之,我们可以得到以下的结论。对于非均匀线宽比较窄的情况,即在小能量失配、双声子辅助的能量传递情况下,单声子二级过程是最重要的。引起最大制冷效率的激发光频率不随温度的变化而变化。此时,激发光的频率为: $X = -[2\ln 2]^{-1/2}(\text{FWHM})$, 而最大制冷效率与温度呈三次幂的关系,它随着温度的增加而增加。这主要是由于 Boltzmann 分布随着温度而变化造成的。对于非均匀线宽比较宽的情况,即在大能量失配、单声子辅助的能量传递情况下,随着温度的降低,最佳激发光频率与非均匀线型的中心频率

差越来越大,并在较低的温度下迅速加大它们间的距离。同小能量失配情况相类似,在大能量失配的情况下由能量传递机制所引起的荧光制冷最大效率也随着温度的降低而越来越低,并在最后

趋于零。虽然,上述两种情况中最大制冷效率随温度的变化规律不同,但它们随温度的降低而降低的规律与 C. E. Mungan^[15]等人实验中得到的结论相符合。

参 考 文 献

- [1] Pringsheim P. Zwei Bemerkungen über den Unterschied von Lumineszenz-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] 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.
- [4] Gosnell T R. Laser cooling of a solid by 65K starting from room temperature [J]. *Optics Lett.*, 1992, 24(15):1041-1043.
- [5] Christiansen W H, Hertzberg A. Gasdynamic lasers and photon machines [J]. *Proc. IEEE*, 1973, 61(8):1060-1072.
- [6] Qin Weiping. Single molecule-photon cryocooler[J]. *Chin. J. Lumin.*, 1999, 20(4):372-375 (in Chinese).
- [7] Qin Weiping, Zhang Jiahua, Huang Shihua. Study on the fluorescent cooling by energy transfer within inhomogeneous line shape in solids [J]. *Acta Physica Sinica*, 1998, 47(8): 1397-1403.
- [8] Qin Weiping, Zhang Jiahua, Chen Baojiu, *et al.* Two basic mechanisms in anti-Stokes fluorescent cooling of solids [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1999, 20(2):126-129 (in Chinese).
- [9] Holstein T, Lyo S K, Orbach R, *et al.* *Laser Spectroscopy of Solids* [M], Berlin: Springer-Verlag, 1986, 39-82.
- [10] Edwards B C, Buchwald M I, Epstein R I, *et al.* Development of a fluorescent cryocooler, *Proceedings of the 9th Annual AIAA/Utah State University Conference on small Satellites* [C], Utah State University, Logan, 1995.
- [11] Lamouche G, Lavallard P. Low temperature laser cooling with a rare-doped glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 84(1): 509-516.
- [12] Ageeva L E, Przhevuskii A K, Tolstoi M N, *et al.* *Phys. Solid State*, 1974, 16(6):1082-1662.
- [13] Paisner J A, Sussman S S, Yen W M, Weber M J. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1975, 20:447.
- [14] Weber M J, Brawer S A, De Groot A J. Site-dependent decay rates and fluorescence line narrowing of Mo³⁺ in phosphate glass [J]. *Phys. Rev.*, 1981, B23(1):11-23.
- [15] Mungan C E, Buchwald, Edwards M I, *et al.* Internal laser cooling of Yb³⁺-doped glass measured between 100 and 300K [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(11):1458-1460.

The Best Pump Frequency and the Most Cooling Efficiency in Laser Cooling with Energy Transfer Mechanism

QIN Wei-ping^{1,2}, CHEN Bao-jiu¹, QIN Guan-shi¹, DU Guo-tong², XU Wu¹, HUANG Shi-hua¹

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, The Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China; 2. Electronic Engineering Department, Jilin University, National Integrated Optoelectronics Laboratory, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract

In our earlier papers on theoretical analysis of fluorescent cooling, it is pointed out that there are two kinds of basic physical mechanism-anti-Stokes fluorescent cooling in single center(ASFCSC)and anti-Stokes fluorescent cooling by energy transfer(ASFCET). Doubtless, ASFCSC is an important process and dominants in fluorescent cooling of solid, but ASFCET can exist at the same time. Actually, the excitation transfers of rare-earth ions have been studied a lot even for ytterbium ions in fluoride glasses. Many experiment phenomena show it is possible for ASFCET to realize. In this paper, we discussed the most cooling ef-

efficiency in ASFCET, which is a fluorescent cooling mechanism based on energy transfer among the centers within the inhomogeneously broadened spectral profile. A model was developed to evaluate the fluorescent cooling under the mechanism. We discussed it in two situations: two-phonon-assisted energy transfer process with small energy mismatch and one-phonon-assisted energy transfer process with large energy mismatch. The dependence of the most cooling efficiency on excitation photon energy and temperature was given. When the inhomogeneous line width is narrow, the best pump light frequency does not change with temperature and the most cooling efficiency is proportional to the cube of temperature. When the inhomogeneous line width is wide, the difference between the best pump light frequency and the center frequency of the inhomogeneous line gets wider as the temperature goes lower. The difference changes rapidly at low temperature. The most fluorescent cooling efficiency produced by energy transfer tends to lower with temperature decreasing, and trends to zero finally. The regularities by which fluorescent cooling efficiency lower with temperature are correspond to the results obtained in experiments.

Key words: laser cooling; anti-stokes fluorescent cooling; pump frequency; cooling efficiency; energy transfer