

Tm³⁺ 掺杂 ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF-PbF₂ 玻璃 激光制冷中荧光再吸收效应的理论分析*

贾佑华^{1)2)†} 钟 标²⁾ 印建平²⁾

1) (上海第二工业大学理学院, 上海 201209)

2) (华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

(2010 年 1 月 29 日收到; 2011 年 8 月 15 日收到修改稿)

固体材料的激光制冷是近年来发展起来的一个新的研究领域. 掺 Tm³⁺ 的 ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF-PbF₂ (ZBLANP) 玻璃材料是激光冷却的典型材料之一. 与另一种制冷掺杂离子 Yb³⁺ 相比, Tm³⁺ 具有更好的制冷潜力. 目前制约材料制冷的一个主要机理就是荧光再吸收. 首先根据 Tm³⁺:ZBLANP 的光谱参数, 利用半经典的随机行走模型得到了不同情况下的平均荧光再吸收次数, 随后分析了荧光光子界面出射的全反射效应, 并对所得结果进行了修正. 计算结果表明, 荧光再吸收会导致量子效率降低 0.5%—1%, 出射荧光波长红移达到 2—10 nm, 激光制冷的效率和功率降低. 为了有利于荧光出射和净制冷的实现, 宜采用小体积细长棒的制冷元.

关键词: 激光制冷, 稀土离子, 荧光再吸收

PACS: 42.62.Fi, 78.55.-m, 33.50.Dq

1. 引言

固体材料的制冷又称反斯托克斯荧光制冷, 它的原理是某些特殊材料在特定的波长激发下, 吸收低能量的激光抽运光子, 辐射高能量的短波长荧光光子, 能量差源于对介质热的吸收并以光辐射的形式带走. 这一过程似乎与我们的生活经验相违背. 早在 1929 年, Pringsheim^[1] 提出了利用反斯托克斯 Raman 散射对材料进行制冷的思想, 后来 Landau 在理论上证明了该过程是不违反热力学第二定律的. 1995 年, 美国 Los Alamos 国家实验室的 Epstein 等^[2] 成功实现了掺杂 Yb³⁺ 重金属氟化物玻璃 ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF-PbF₂ (ZBLANP) 的激光冷却, 从而首次在实验上验证了上述固体材料激光冷却的思想. 随后文献[3, 4] 又先后报道了新的制冷离子 Tm³⁺ 和 Er³⁺, 也找到了多种制冷基体, 包括玻璃、光纤、晶体等^[5-7]. 该制冷技术与其他制冷方式相比具有无机械振动、无电磁辐射等优点, 因此预测在很多领域 (特别是空间技术领域) 可获得应用, 这也

是一个非常意义的前沿研究领域. 国内在该领域起步较晚, 目前正在进行相关的理论研究和实验研究, 并取得了一些成果^[8-10].

虽然反斯托克斯荧光制冷的原理简单, 可实验中想获得净的制冷会相当困难. 加热的原因主要包括外围环境和内在机理两个方面. 外围环境主要包括材料对环境的背景吸收、材料与支撑物之间的热传导等, 实验中可通过把材料放在真空中并用很细的硅丝支撑来减少热传导, 制冷样品的热负载主要源于周围环境的黑体辐射. 另一方面, 加热机理来源于激光冷却的内在机制, 它主要来自于材料的无辐射跃迁和荧光再吸收. 其中无辐射跃迁取决于所选择冷却材料的量子效率, 而荧光再吸收不仅与材料本身有关, 还与材料的几何形状等外部因素有关. 荧光再吸收会导致材料量子效率降低, 使材料的平均荧光出射波长向长波方向移动, 导致在大于平均波长的范围内材料对入射激光的吸收变小, 不利于制冷. 因此, 荧光再吸收是固体材料激光冷却中不可忽略的因素, 目前关于掺杂 Yb³⁺ 材料的再吸收已有理论分析^[11], 本文将以 Tm³⁺:ZBLANP 玻璃

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974055)、上海市高等学校优秀青年教师科研基金 (批准号: B50YQ309001) 和上海第二工业大学科研基金 (批准号: A20XQD20907) 资助的课题.

† E-mail: yhjia@sf.sspu.cn

材料为例,对荧光再吸收的加热机理作具体分析.

2. 方 法

通常情况下,用于反斯托克斯荧光制冷的材料都有很宽的吸收光谱和荧光光谱. 由于荧光光谱与吸收光谱存在一个重叠区域,能量高的光子也可能被吸收,从而导致多次吸收-辐射过程,这就是荧光再吸收的物理机理. 再吸收效应会使量子效率随着吸收次数按幂指数降低,从而导致荧光光谱的红移以及荧光寿命的增大.

图 1 所示为 $\text{Tm}^{3+}:\text{ZBLANP}$ 的荧光光谱和吸收光谱^[3],其中 α 为材料的吸收率, F_0 为归一化荧光强度, λ_f 为平均出射荧光波长. 图 1 中的阴影部分代表可以实现激光制冷的入射光波段,因为在此区域满足入射光波长大于平均出射荧光波长,即反斯托克斯荧光出射. 为了具体分析荧光再吸收过程,首先给出再吸收率 α_R 的表达式^[11]

$$\alpha_R = \frac{\int \alpha F_0 d\lambda}{\int F_0 d\lambda}, \quad (1)$$

其中波长的取值范围是指吸收光谱与荧光光谱的交叠区域. 对于 $\text{Tm}^{3+}:\text{ZBLANP}$ 材料,计算得到其再吸收率 $\alpha_R = 0.08 \text{ cm}^{-1}$.

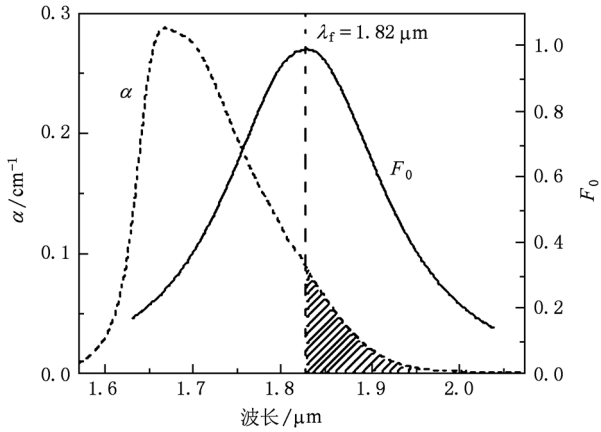


图 1 $\text{Tm}^{3+}:\text{ZBLANP}$ 的荧光光谱和吸收光谱^[3]

荧光再吸收过程可利用半经典的随机行走模型^[11-13]来描述. 考虑块状矩形介质材料(图 2)的尺寸为 $L \times D \times D$,其中 L 为材料的长度, D 为材料的宽度和高度. 激光束从中心抽运.

我们定义一个 0—1 的随机数 ξ 代表吸收概率. 首先,给出 Beer 吸收定律

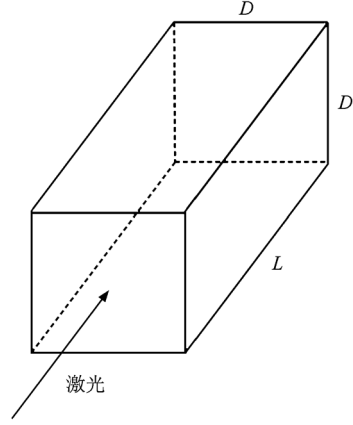


图 2 矩形介质模型

$$\xi = \exp(-\alpha_R l), \quad (2)$$

其中 l 为光子被吸收前所产生的位移. 由(2)式可以推导出在光子被吸收前所产生的位移

$$l = -\frac{\ln \xi}{\alpha_R}. \quad (3)$$

为了确定光子的改变方向,再定义两个 0—1 的随机数 β 和 γ . 因此光子被再吸收时所处的新位置可以确定^[13],即

$$r(x_{\text{new}}, y_{\text{new}}, z_{\text{new}}) = r(x_{\text{old}}, y_{\text{old}}, z_{\text{old}}) + \Delta x + \Delta y + \Delta z, \quad (4)$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta x &= l \cos(2\pi\beta) \cos(2\pi\gamma), \\ \Delta y &= l \cos(2\pi\beta) \sin(2\pi\gamma), \\ \Delta z &= l \sin(2\pi\beta). \end{aligned} \quad (5)$$

这里 r 为位置函数, $x_{\text{old}}, y_{\text{old}}, z_{\text{old}}$ 为光子原来所处位置的坐标, $x_{\text{new}}, y_{\text{new}}, z_{\text{new}}$ 为光子末态所处新位置的坐标, $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 分别为 x, y, z 三个方向的位置改变量. 我们判定该随机行走过程能否继续发生的依据就是新位置是否在材料的边界内. 如果新位置在材料边界内,那么再吸收发生一次,继续下一次随机行走过程;如果新位置在材料边界外,那么不会再有吸收过程. 这样我们可以模拟计算出光子能够被吸收的平均次数 N . 另一方面,上述分析得到的平均吸收次数没有考虑光子到达出射界面时会发生全反射,有可能再次被吸收,因此还需要对模拟计算结果加以修正.

图 3 所示为光子到达出射界面的三种可能路径. 考虑光子最初位于 O 点处,经过 N 次出射过程,以一个随机的入射角度到达出射界面. 设界面的全反射角为 θ_c ,则 $\theta_c = \arcsin \frac{1}{n}$,对于

Tm^{3+} :ZBLANP 玻璃材料而言,其折射率 $n = 1.49$ ^[11]. 下面分三种情况分别进行讨论.

当入射光子到达界面的入射角小于全反射角时,光子就会在界面出射,如图 3 中路径 A 所示. 这部分光子占总光子数的比例 P_A 为^[14]

$$P_A = 1 - \cos\theta_c = \left\{ 1 - \left[1 - \left(\frac{1}{n} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (6)$$

将相关数据代入(6)式,计算得到约有 25.9% 的荧光光子可以从界面出射,同时也意味着 74.1% 的光子会被全反射.

当入射角大于全反射角时,光子在界面被全反射,到达另一界面时再次发生全反射,如图 3 路径 B 所示. 这部分光子将会由于全反射的原因再次被吸收,从而继续进行三种路径选择的循环. 近似分析得到最初的入射角只有在 θ_c 与 $\frac{\pi}{2} - \theta_c$ 之间才能满足多次全反射条件^[11],该部分光子占总光子数的比例 P_B 为

$$P_B = \cos\theta_c - \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right) = \left[1 - \left(\frac{1}{n^2} \right) \right]^{1/2} - \frac{1}{n}. \quad (7)$$

计算得到 $P_B \approx 7\%$.

当初次的入射角大于全反射角,发生全反射后到达另外一个界面时不满足全反射条件,从而在该界面出射,如图 3 路径 C 所示. 这部分光子所占比例 P_C 为^[11]

$$P_C = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right) = \frac{1}{n}. \quad (8)$$

计算得到 $P_C \approx 67.1\%$. 对于这一部分光子其再吸收概率与材料体积有关,一般情况下,我们近似认为吸收概率 A_C 为 0.1,即出射率为 0.9^[15].

根据上述讨论可得到荧光光子单次的出射概率即全反射修正系数 P 为

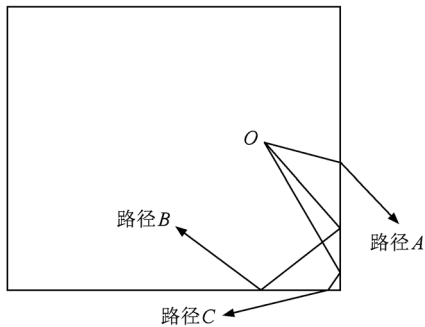


图 3 光子到达出射界面后的三种路径

$$P = P_A + P_C(1 - A_C). \quad (9)$$

下面我们利用光子平均吸收次数 N 和全反射修正系数 P 来分析量子效率和制冷效果.

3. 结果及分析

通过模拟计算可以得到对应于不同尺寸的 Tm^{3+} :ZBLANP 材料的平均吸收次数,结果如图 4 所示. 我们发现,当材料尺寸由 $10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 变化到 $50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 时,对应的光子平均吸收次数从 $N = 1.2$ 变化到 $N = 1.5$. 这说明材料体积变大有可能会增加荧光再吸收.

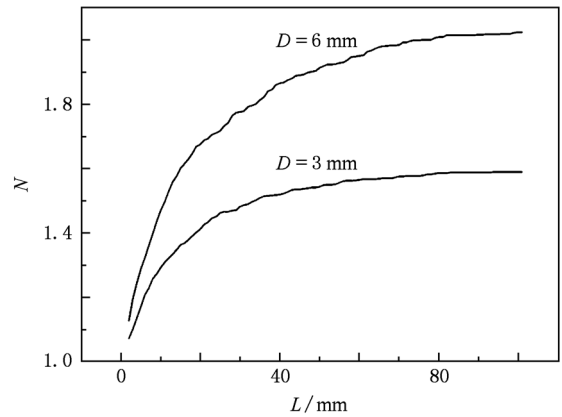


图 4 荧光吸收次数 N 与材料的长度 L 、宽度 D 之间的关系

内量子效率定义为激子转换为光子的效率. 能够实现激光冷却的材料必须要有很高的量子效率. 不考虑荧光再吸收等效效应时,材料所表现的量子效率就是内量子效率. 考虑到荧光再吸收等效效应后,荧光光子并不是全部出射,量子效率表现为新的外量子效率 η_e ,

$$\eta_e = (\eta_0)^N, \quad (10)$$

其中 η_0 为内量子效率. 考虑到荧光光子单次出射概率,引入全反射修正系数^[11],得到经过了 N 次吸收后的外量子效率 η_1 ,

$$\eta_1 = (\eta_0)^N P. \quad (11)$$

(11)式所表示的是经过了 N 次吸收后且荧光光子能够一次出射的情况. 实际上还需要考虑以上所讨论的路径 B 和路径 C 存在再循环吸收的情况. 考虑第二次循环出射的光子比例后新的量子效率为^[11]

$$\eta_2 = (\eta_0)^N (P_B + P_C A_C) \eta_1. \quad (12)$$

依次类推,可得

$$\eta_3 = (\eta_0)^N (P_B + P_C A_C) \eta_2. \quad (13)$$

由此可以得到经过 n 次循环后总的量子效率. 最终的量子效率可近似为当 n 趋于无穷大时的总量子效率 η , 即

$$\begin{aligned}\eta &= \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \cdots + \eta_n \\ &= \frac{(\eta_0)^N P \{1 - [(\eta_0)^N (P_B + P_C A_C)]^n\}}{1 - (\eta_0)^N (P_B + P_C A_C)} \\ &= \frac{(\eta_0)^N [P_A + P_C (1 - A_C)]}{1 - (\eta_0)^N (P_B + P_C A_C)}.\end{aligned}\quad (14)$$

量子效率的改变同时也会导致平均出射荧光波长的红移. 该波长红移量 $\Delta\lambda$ 可表示为

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_f}{\eta} - \frac{\lambda_f}{\eta_0}.\quad (15)$$

我们计算了不同平均吸收次数下量子效率和平均出射荧光波长的变化, 结果如图 5 所示. 由图 5 可以发现, 材料的外量子效率会随着平均吸收次数的增加而降低, 这不利于净制冷的实现. 以材料尺寸由 $10\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 变化到 $50\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 为例, 对应图 3 的平均吸收系数从 $N = 1.2$ 变化到 $N = 1.5$ 时, 约有 5 nm 的平均出射荧光波长的红移, 这会使得产生激光制冷的抽运激光波长选择范围缩小, 同样使制冷更加困难.

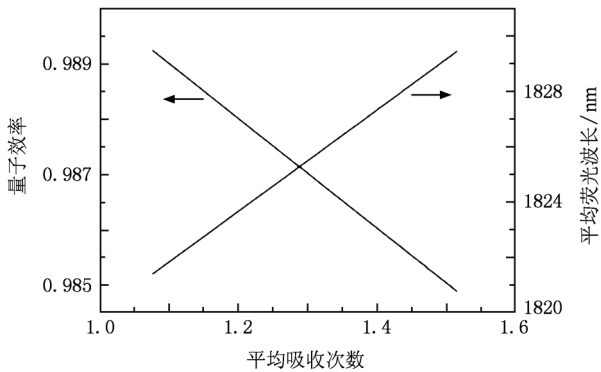


图 5 量子效率和平均出射荧光波长与平均吸收次数的关系

制冷效率 η_{cooling} 可以定义为制冷功率与吸收功率之比, 而从能量和波长的角度可以定义为^[2]

$$\eta_{\text{cooling}} = \frac{\lambda - \lambda_f^*}{\lambda_f^*},\quad (16)$$

其中 λ 和 λ_f^* 分别为抽运光波长和平均出射荧光波长.

图 6 所示为不同再吸收次数下制冷效率与抽运光波长的关系. 由图 6 可以看出, 波长增大可以获得较高的制冷效率, 但不一定能获得好的制冷效果. 这是由于波长增大会导致材料对入射激光吸收

的大幅减少, 因此只有较小的荧光再吸收系数可从根本上获得高的制冷效率.

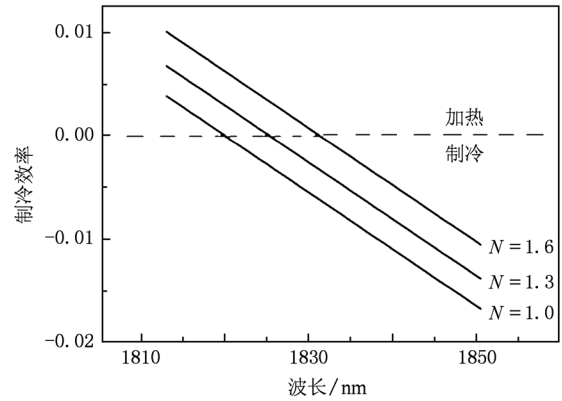


图 6 不同波长下再吸收次数对制冷效率的影响

利用文献[3]的理论模型, 归一化的温度变化可表示为

$$\frac{\Delta T}{p_{\text{in}}} = \kappa \left[\alpha_b + \alpha_r(\lambda)(1 - \eta) - \alpha_r(\lambda)\eta \frac{\lambda - \lambda_f}{\lambda_f} \right],\quad (17)$$

其中 κ 是与材料和环境有关的热力学系数, ΔT 为温度变化, p_{in} 为入射激光功率, α_b 为背景吸收系数, $\alpha_r(\lambda)$ 为共振吸收系数. 我们计算了不同荧光吸收次数下单位功率产生的温降与入射光波长的关系, 结果如图 7 所示. 研究表明, 随着平均荧光吸收次数的增加, 整个制冷曲线上移, 可以直观地发现该效应的加热现象. 另一方面, 还可以发现波长过短会使光子能量差减小, 波长过长又会使吸收变小, 由此可知存在着一个最佳的制冷波长.

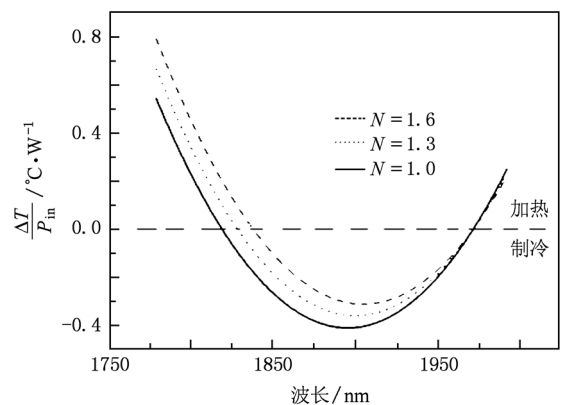


图 7 不同吸收次数下单位光功率温度变化与抽运光波长的关系

4. 结 论

本文利用半经典随机行走模型分析了不同尺

寸的 Tm^{3+} ; ZBLANP 块状材料荧光再吸收效应, 并分析了材料界面的全反射对荧光出射的影响. 结果表明, 材料尺寸由 $10\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 改变为 $50\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 时, 再吸收次数 N 从 1.2 增大到 1.5, 荧光红移达到 5 nm, 材料的量子效率降低. 这会导致制冷效率和制冷功率的降低, 不利于制冷.

因此, 为了减少荧光再吸收效应对激光冷却固体材料的不利影响, 制冷材料的体积不宜过大. 另一方面, 激光制冷还需要提高材料对抽运光的吸收^[16], 根据 Beer 定律增加吸收光程是一种有效的方法^[13], 把材料做成小体积细长棒的制冷元较为合适.

-
- [1] Pringsheim P 1929 *Z. Phys.* **57** 739
 - [2] Epstein R I, Buchwald M I, Edwards B C, Gosnell T R, Mungan C E 1995 *Nature* **377** 500
 - [3] Hoyt C W, Sheik-Bahae M, Epstein R I, Edwards B C, Anderson J E 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3600
 - [4] Fernandez J, Garcia A J, Balda R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 033001
 - [5] Hoyt C W, Hasselbeck M P, Sheik-Bahae M, Epstein R I, Greenfield S, Thiede J, Distel J, Valencia J 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 1066
 - [6] Rayner A, Friese M E J, Truscott A G, Heckenberg N R, Rubinsztein-Dunlop H 2001 *J. Mod. Opt.* **48** 103
 - [7] Bowman S R, Mungan C E 2000 *Appl. Phys. B* **71** 807
 - [8] Chen G X, Zhang Q Y, Zhao C, Shi D M, Jiang Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1321 (in Chinese) [陈敢新、张勤远、赵纯、石冬梅、姜中宏 2010 物理学报 **59** 1321]
 - [9] Gao D L, Zhang X Y, Zhang Z L, Xu L M, Lei Y, Zheng H R 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6108 (in Chinese) [高当丽、张翔宇、张正龙、徐良敏、雷瑜、郑海荣 2009 物理学报 **58** 6108]
 - [10] Chen X B, Wang C, Gregory J S, Naruhito S, Kang D G, Masaaki O, Yang G J, Peng F L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5523
 - [11] Heeg B, DeBarber P A, Rumbles G 2005 *Appl. Opt.* **44** 3117
 - [12] Olson R W, Loring R F, Fayer M D 1981 *Appl. Opt.* **20** 2934
 - [13] Heeg B, Rumbles G 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1966
 - [14] Saleh B 1991 *Fundamentals of Photonics* (New York: Wiley) p55
 - [15] Luo X, Eisaman M D, Gosnell T R 1998 *Opt. Lett.* **23** 639
 - [16] Zhao C H, Zhang B P, Shang P P 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5539

Fluorescence reabsorption analysis on laser cooling of Tm^{3+} doped ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF - PbF_2 glass^{*}

Jia You-Hua^{1)2)†} Zhong Biao²⁾ Yin Jian-Ping²⁾

1) (College of Science, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

2) (State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

(Received 29 January 2010; revised manuscript received 15 August 2011)

Abstract

Laser cooling of solid material has become a new developing research area in recent years. Tm^{3+} doped ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF - PbF_2 glass is one of the hot materials in this field. Compared with Yb^{3+} , Tm^{3+} has better cooling potential. Up to date, one of the main factors restricting the cooling effect is fluorescent reabsorption. In this paper, firstly, using several spectral parameters of Tm^{3+} , the reabsorption effect is calculated by stochastic model which is a semianalytical approach to this problem. The average number of absorption events is obtained. Afterwards, the effect of fluorescence trapping due to total internal reflection is analyzed. The results show that the quantum efficiency will be lowered by 0.5%—1% due to reabsorption, that the redshift of the mean fluorescence wavelength is in the range of 2—10 nm, and that the cooling efficiency and the cooling power decrease. Finally, after discussion, we find that the use of a small size and a long thin geometry will benefit to the fluorescence emission and cooling effect.

Keywords: laser cooling, rare-earth ions, fluorescent reabsorption

PACS: 42.62.Fi, 78.55.-m, 33.50.Dq

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974055), the Scientific Research Foundation for Outstanding Young Teachers of Institution of Higher Education of Shanghai, China (Grant No. B50YQ309001), and the Scientific Research Foundation of Shanghai Second Polytechnic University, China (Grant No. A20XQD20907).

[†] E-mail: yhjia@sf.sspu.cn