

超低温条件下的 $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ 光学制冷性能研究

高晓明

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2024年5月9日; 录用日期: 2024年6月11日; 发布日期: 2024年6月18日

摘要

在 $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ 晶体的光学制冷中, 能量传递上转换过程与温度具有很强相关性。所以, 为进一步研究 $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ 晶体的在超低温下的光学制冷性能, 首次探讨了温度对 $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ 晶体制冷的影响。基于能量传递上转换理论及其能级结构, 给出了 Ho^{3+} 离子光学制冷的理论模型, 并数值模拟了等效外量子效率随温度的变化规律。为探究环境温度对 $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ 晶体光学制冷性能的影响, 数值模拟了系统制冷效率和制冷功率密度随温度和掺杂浓度的变化规律。在超低温情况下, 可以通过适量增加掺杂离子浓度来提高系统的制冷效率, 在接近室温时, 浓度的增加会给系统制冷带来负面影响, 大幅降低可实现制冷的最大温度。

关键词

光学制冷, $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ 晶体, 能量传递

Research on the Optical Refrigeration Performance of $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ at Ultra-Low Temperatures

Xiaoming Gao

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: May 9th, 2024; accepted: Jun. 11th, 2024; published: Jun. 18th, 2024

Abstract

In the optical refrigeration of $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ crystals, there exists a strong correlation between the energy transfer upconversion process and temperature. Therefore, to further investigate the optical refrigeration performance of $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ crystals at ultra-low temperatures, the influence of temperature on the refrigeration process was explored for the first time. A theoretical model of optical refrigeration of Ho^{3+} ions was developed based on energy transfer upconversion theory

and its level structure, and numerical simulations were conducted to analyze the variation of the equivalent external quantum efficiency with temperature. Additionally, numerical simulations were performed to investigate the impact of ambient temperature on the optical refrigeration performance of $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ crystals, including variations in system refrigeration efficiency and refrigeration power density with temperature and doping concentration. It was found that at ultra-low temperatures, the system's refrigeration efficiency can be enhanced by moderately increasing the doping ion concentration. However, as the temperature approaches room temperature, an increase in concentration may adversely affect the system's refrigeration, significantly reducing the maximum achievable refrigeration temperature.

Keywords

Optical Cooling, $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ Crystals, Energy Transfer

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

光学制冷又名激光制冷或反斯托克斯荧光制冷。即存储在特定自由度系统中的能量通过原子与光的相互作用而减少。在过去几十年中,各种激光材料不断被研发出来,激光制冷也迎来了飞速发展。在1929年反斯托克斯荧光制冷的概念被 P. Pringsheim 首先提出,随后迅速在科学界引发广泛讨论,它作为全新的制冷技术,不仅具有全固态态和全光学的制冷特点,而且解决了传统制冷方式带来的噪音大、污染性强、可靠性低、电磁辐射及寿命短等问题,也正因为这些优势,其在航空航天、军事、集成电子线路、医学等领域具有巨大应用潜力。

2019年, S. Rostami 等人首次实现了掺杂 Ho^{3+} 材料的固体激光制冷。他们使用中红外激光器泵浦掺杂 1% Ho^{3+} 离子的 YLF 晶体,并且估算泵浦波长为 2070 nm 时可接近最低温度 130 K [1]。2020年,华东师范大学固体激光制冷课题组报道了采用激光二次泵浦的实验方案,将 $\text{Yb}^{3+}:\text{LLF}$ 晶体制冷到 141.8 K [2]。2021年, J. Thomas 等人报道了 Yb^{3+} 离子掺杂氟氧玻璃陶瓷的光学制冷性能研究,提出在激发波长为 1020~1030 nm 的范围内, 1.5% 或 2% 的 Yb^{3+} 离子掺杂浓度最有利于光学制冷[3]。同年, Weiliang Jin 对自适应四能级模型展开研究,成功推导出了泵浦激光器最佳频率和工作带宽的精确表达式。这一成果简化了激光制冷的建模过程[4]。次年, Yongqing Lei 等人研究了不同 Yb^{3+} 离子掺杂浓度的 YAG 晶体光学制冷性能,并给出在尺寸为 $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ 的 YAG 晶体中 Yb^{3+} 的最佳掺杂浓度约为 3%~5% [5]。

我们选择 YLF 晶体材料主要因为其在较宽的温度范围内实现有效的光学制冷,从超低温到接近室温都具有良好的制冷性能。另外, YLF 晶体光学制冷具有更高的能量转换效率,能够实现更有效的制冷效果。在对 $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ 晶体的光学制冷过程中,能量传递上转换会引起 $^5\text{I}_7$ 能级粒子跃迁到 $^5\text{I}_5$ 能级。但 $^5\text{I}_5$ 与 $^5\text{I}_6$ 和 $^5\text{I}_6$ 与 $^5\text{I}_7$ 能级间能带宽度较小,导致非辐射跃迁速率会较大,进而导致产热增加对系统制冷产生负面影响。无论是能量传递上转换还是非辐射跃迁速率都与温度展现出强相关性,所以本文深入探究温度对制冷性能的影响。

2. 基本原理

Ho^{3+} 离子掺杂氟化物晶体的主要制冷通道包括反斯托克斯荧光和上转换过程,如图 1 所示。用 2 μm

左右的激光(能量如图所示 $h\nu$)泵浦 Ho^{3+} 离子的基态 $^5\text{I}_8$ 能级, 使基态能级的粒子被激发抽运到 $^5\text{I}_7$ 能级。此时原有的热统计平衡因能级粒子数的变化而被打破。随后在皮秒量级时间内, 处于 $^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{I}_7$ 能级上的粒子进行热弛豫, 同时吸收基质中的声子能以达到新的热平衡状态。

处于 $^5\text{I}_7$ 能级的部分粒子在毫秒量级内通过辐射跃迁的方式回到 $^5\text{I}_8$ 能级, 发出能量为 $h\nu_{10}$ 的荧光光子, 即此过程从系统中带走了 $h\nu_{10}-h\nu$ 的能量, 这也是 Ho^{3+} 离子通过反斯托克斯荧光制冷的过程。

部分处于 $^5\text{I}_7$ 能级的粒子会吸收退激发的能量和基质中的声子能量, 向上跃迁并布居到 $^5\text{I}_5$ 能级。根据表 1 能级数据计算, 能量的失配与 YLF 晶体中声子能量的比较可知(YLF 晶体中一个声子能 $h\omega$ 大概为 $450\sim 560\text{ cm}^{-1}$) [6], 每个能量传递上转换过程大概吸收 2 个声子能。由于能量失配过大, $^5\text{I}_7\rightarrow^5\text{I}_8$; $^5\text{I}_7\rightarrow^5\text{I}_6$ 的过程发生几率非常小, 故可以忽略不计。

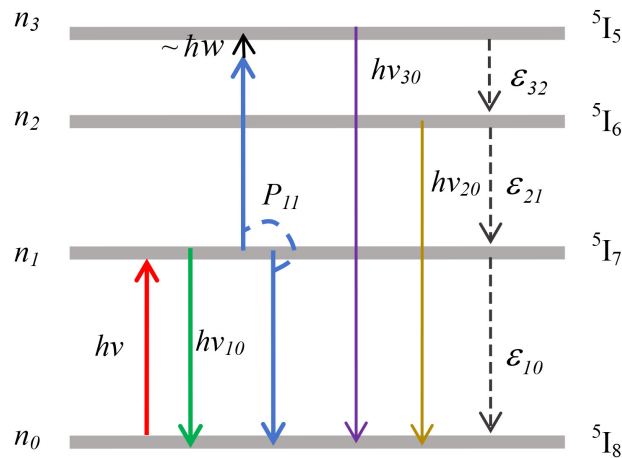


Figure 1. Model of energy level transitions of Ho^{3+} ions
图 1. Ho^{3+} 离子能级跃迁模型

这里 n_i ($i \in N, i \leq 3$) 是 i 能级的稳态粒子数。能量传递的速率与温度和浓度都存在一定的关联。根据 Förster-Dexter 理论, 在只考虑电偶极-电偶极的相互作用下, 能量传递与相互作用离子间距的六次方成反比。即与离子掺杂浓度的平方成正比。根据 Zhang 等人对能量传递与温度依赖性的研究可知, 其与温度的四次方存在正比关系[7]。综上所述可推导出如下比例关系:

$$p_{11} \propto C^2 T^4 \quad (2-1)$$

在室温下 2% Ho^{3+} 离子掺杂的 YLF 晶体中为 $3.2 \times 10^{-24} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [8]。

下面分析上转换产热过程。考虑到第二、三激发态的粒子主要以非辐射的方式向下跃迁。所以上转换过程的产热可以近似的表示为:

$$R(p_{11}) = w_{nr,21} n_2 h\nu_{21} + w_{nr,32} n_3 h\nu_{32} \quad (2-2)$$

其中 h 为普朗克常数。 ν_{ij} 为第 i 能级和 j 能级间频率。

$i \rightarrow j$ 能级跃迁总的有效衰减速率可表示为:

$$w_{ij} = \eta_{ij} \beta_{ij} w_i + w_{nr,ij} \quad (2-3)$$

其中 w_i 和 $w_{nr,ij}$ 分别是辐射和非辐射跃迁速率, β_{ij} 是跃迁分支比, η_{ij} 是光子从制冷样品中逸出的比例。假设制冷样品的几何尺寸被完美优化, 取 $\eta_{ij} \approx 1$ 。

在氟化物晶体中, Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_5$ 能级上的粒子大多会以非辐射跃迁的方式向下跃迁到 $^5\text{I}_6$ 能级, 这里

非辐射跃迁速率可以用能带定律表示为[8]:

$$W_{nr} = \beta(1+m)^p \exp[-\alpha\Delta\varepsilon] \quad (2-4)$$

对于 YLF 晶体来说 $a = 3.8 \times 10^3 \text{ cm}$, $\beta = 3.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $\Delta\varepsilon$ 为不同能级间的能量差。

其中 $m = (\exp(\hbar\omega_{\max}/kT) - 1)^{-1}$ 玻色 - 爱因斯坦占位数, 表示温度 T 时热激发能量 $\hbar\omega_{\max}$ 的声子的平均数密度, $\hbar\omega_{\max}$ 为 YLF 晶体中的最大声子能。 $p = \Delta\varepsilon/\hbar\omega_{\max}$, 表示参与非辐射跃迁的声子数。

Table 1. Lifetime of energy levels, wavenumbers of energy bands, and transition branching ratios [6]

表 1. 能级寿命、能带波数及跃迁分支比[6]

能级跃迁	寿命(ms)	能带波数(cm^{-1})	跃迁分支比
$^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$	7.37	—	0.4002
$^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$	—	—	0.5649
$^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$	—	2444	0.0348
$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$	6.01	—	0.9098
$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$	—	3377	0.0902
$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$	13.68	4838	1

在 Ho^{3+} 离子中 $^5\text{I}_7$ 能级的等效外量子效率可以表示为:

$$\eta'_{ext} = \frac{w_{10,r}}{w'_{10,nr} + w_{10,r}} = \left(1 + \frac{w'_{10,nr}}{w_{10,r}} \right)^{-1} \quad (2-5)$$

其中:

$$w'_{10,nr} = w_{10,nr} + P_{11}n_{1s} \quad (2-6)$$

这里考虑了 $^5\text{I}_7$ 能级上的非辐射跃迁和上转换过程, 即将量子亏损和荧光猝灭的影响加入其中。等效外量子效率有利于更好地评估 Ho^{3+} 离子掺杂氟化物晶体光学制冷的性能。从等式可以初步推算出外量子效率随温度升高会逐渐降低。

3. 数值模拟

3.1. 等效外量子效率

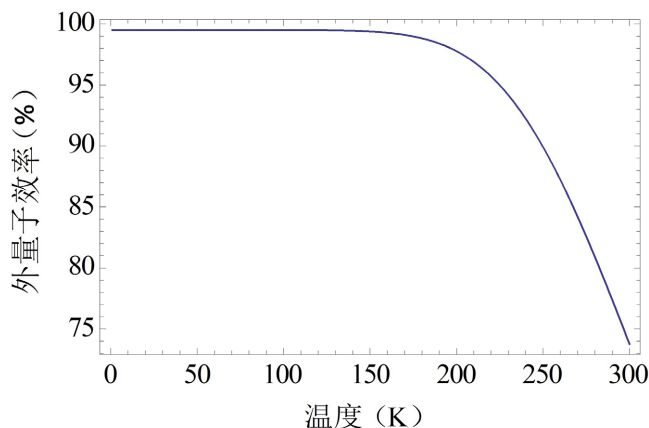


Figure 2. The relationship between external quantum efficiency and temperature

图 2. 外量子效率与温度的关系

从图2中可以看出,在0~200 K低温环境下,非辐射跃迁与温度呈现出非常小的关联,基本是不受温度影响,而且速率很低。在温度高于200 K后,随温度升高非辐射跃迁速率逐渐增加,且温度越高增加趋势越大。所以,在低温环境中 5I_7 能级粒子跃迁主要以辐射跃迁为主。相反随着温度的升高外量子效率逐渐降低,粒子以荧光辐射跃迁的比例降低,同时制冷性能也会随之下降。

3.2. 制冷性能

根据我们组之前的研究[9],以泵浦功率密度为 $2 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ 的激光为泵浦源,模拟在不同 Ho^{3+} 离子掺杂浓度下,制冷功率密度和制冷效率随温度的变化规律。

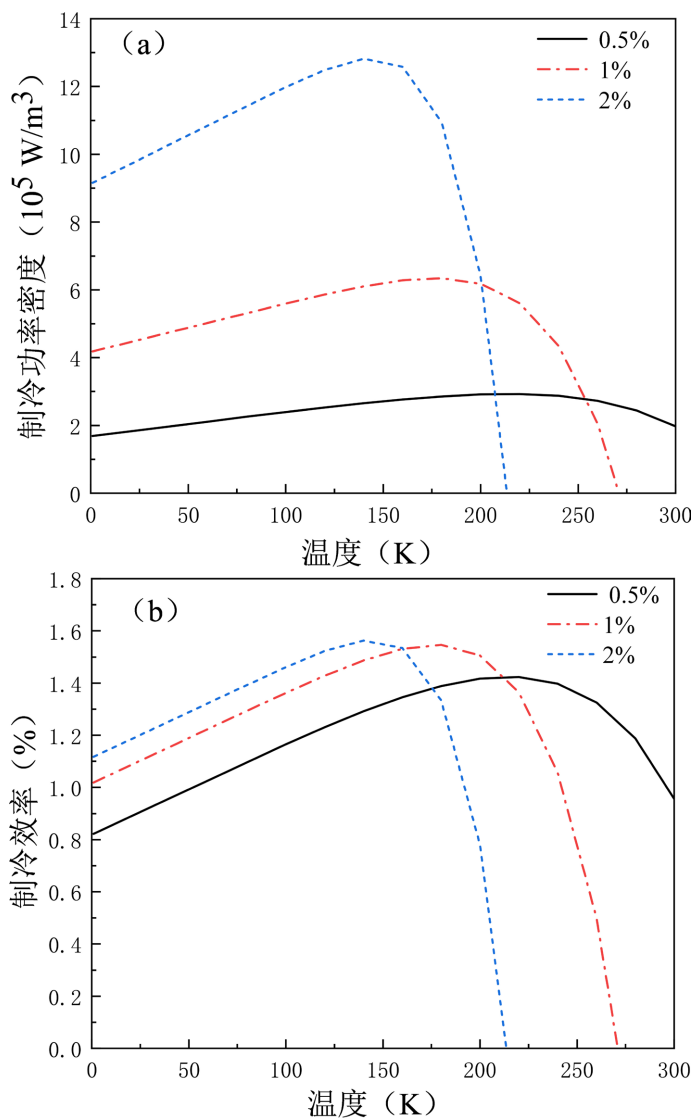


Figure 3. Variation of cooling power density and cooling efficiency with temperature

图 3. 制冷功率密度和制冷效率随温度变化

图3(a)给出了制冷功率密度随温度的变化,可以发现在各掺杂浓度下,制冷功率密度都随温度先增加后减少,而且浓度越高这种变化趋势越大。在150 K附近甚至更低的低温区域,增加 Ho^{3+} 离子的浓度可以提高制冷功率密度。当离子浓度分别为2%、1%和0.5%时,最大制冷功率密度为 $12.8 \times 10^5 \text{ W/m}^3$ 、

$6.4 \times 10^5 \text{ W/m}^3$ 、 $2.9 \times 10^5 \text{ W/m}^3$ 。然而，随着浓度的增加，可实现制冷的环境温度区域变小。掺杂浓度为 2% 时，可实现制冷的最高环境温度为 210 K 左右。浓度为 0.5% 时，在常温下也可实现制冷，这也与之前的实验研究结果相符。从(b)图中可以看出，制冷效率随温度的变化与制冷功率密度的变化趋势相似，随着环境温度的升高，均先增大后减小。同时，增加浓度可以提高低温区域的制冷效率。但可以看到，对于掺杂浓度为 1% 和 2% 的情况，其制冷效率的最大值差别不大，都在 1.6% 左右。分析可知，随着掺杂浓度的增加，虽然制冷功率密度会提高，但系统的产热也会增加。

上述变化的原因是，在低温下，上转换过程几乎不引起非辐射产热，更主要的是对制冷过程起到加强作用，第一激发态粒子跃迁产生的能量以荧光辐射发射的比例也较高。但在温度超过 150 K 之后，上转换过程引起的非辐射产热开始增加且增幅也变大，荧光辐射比例也逐渐下降，系统产热增加。以 2% 掺杂浓度情况为例，系统的产热最终在 210 K 时超过制冷量，变成制热系统。虽然增加掺杂浓度会增加系统的制冷功率，但是同时也会增加系统的吸收和产热功率，所以导致制冷效率的增幅不如制冷功率。

4. 结论

本文研究了 $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ 晶体制冷性能随温度的变化规律。在对等效外量子效率的分析中发现，在超低温下 $^5\text{I}_7$ 能级的粒子主要以辐射跃迁释放光子的形式退激发回到基态，具有较高的外量子效率；相反随着温度的升高，外量子效率逐渐降低。在 Ho^{3+} 离子浓度分别为 2%、1%、0.5% 时，最大制冷功率密度为 $12.8 \times 10^5 \text{ W/m}^3$ 、 $6.4 \times 10^5 \text{ W/m}^3$ 、 $2.9 \times 10^5 \text{ W/m}^3$ 。可实现制冷的最高环境温度会随浓度的增加而降低。对于 2% 掺杂浓度的 Ho^{3+} 离子，可实现制冷的最高环境温度约为 210 K；而对于掺杂浓度为 0.5% 的 Ho^{3+} 离子，在室温条件下也可实现光学制冷。根据本文分析可知，在超低温情况下，可以通过增加掺杂离子浓度来提高系统的制冷效果，在接近室温时，浓度的增加会给系统制冷带来相反的影响。以上研究为实现 $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ 晶体的高效光学制冷提供了理论指导，对以后开展相关研究具有重要参考意义。

参考文献

- [1] Rostami, S., Albrecht, A.R., Volpi, A. and Sheik-Bahae, M. (2019) Observation of Optical Refrigeration in a Holmium-Doped Crystal. *Photonics Research*, **7**, Article 445. <https://doi.org/10.1364/prj.7.000445>
- [2] Zhong, B., Lei, Y., Luo, H., Shi, Y., Yang, T. and Yin, J. (2020) Laser Cooling of the Yb^{3+} -Doped LuLiF_4 Single Crystal for Optical Refrigeration. *Journal of Luminescence*, **226**, Article ID: 117472. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117472>
- [3] Thomas, J., Maia, L.J.Q., Krishnaiah, K.V., Ledemi, Y., Boisvert, J., Hlil, A., et al. (2021) Optical Properties of Ytterbium Doped Oxyfluoride Glass-Ceramics—Concentration and Temperature Dependence Studies for Optical Refrigeration Applications. *Journal of Luminescence*, **238**, Article ID: 118278. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118278>
- [4] Jin, W., Guo, C., Orenstein, M. and Fan, S. (2021) Adaptive Four-Level Modeling of Laser Cooling of Solids. *Applied Physics Letters*, **119**, Article ID: 181107. <https://doi.org/10.1063/5.0070422>
- [5] Lei, Y., Zhong, B., Duan, X., Wang, C., Xu, J., Zhang, Z., et al. (2023) Characteristics Investigation of $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ Crystals for Optical Refrigeration. *Frontiers of Physics*, **18**, Article ID: 42300. <https://doi.org/10.1007/s11467-023-1266-6>
- [6] Walsh, B.M., Barnes, N.P., Petros, M., Yu, J. and Singh, U.N. (2004) Spectroscopy and Modeling of Solid State Lanthanide Lasers: Application to Trivalent Tm^{3+} and Ho^{3+} in YLiF_4 and LuLiF_4 . *Journal of Applied Physics*, **95**, 3255-3271. <https://doi.org/10.1063/1.1649808>
- [7] Zhang, X.X., Hong, P., Bass, M., Peale, R.E., Weidner, H. and Chai, B.H.T. (1994) Temperature and Concentration Dependences of Ho^{3+} to Yb^{3+} Energy Transfer in Yb^{3+} , Ho^{3+} Codoped KYF_4 . *Journal of Luminescence*, **60**, 878-881. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90302-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)90302-6)
- [8] Barnes, N.P., Walsh, B.M. and Filer, E.D. (2003) Ho:ho Upconversion: Applications to Ho Lasers. *Journal of the Optical Society of America B*, **20**, Article ID: 1212. <https://doi.org/10.1364/josab.20.001212>
- [9] Dong, G. and Zhang, X. (2013) Role of Upconversion in Optical Refrigeration: A Theoretical Study of Laser Cooling with Ho^{3+} Doped Fluoride Crystals. *Journal of the Optical Society of America B*, **30**, Article ID: 3041. <https://doi.org/10.1364/josab.30.003041>