

# 兼容LITMoS测试的多能级光学制冷模型

聂 朵

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8日; 录用日期: 2024年6月20日; 发布日期: 2024年6月29日

## 摘 要

本文基于Ho:YLF晶体在负调谐抽运下的速率方程理论模型, 分析其涉及到能量传递上转换的能级跃迁具体过程, 在考虑ETU过程对激光制冷影响的前提下, 建立了一套兼容LITMoS测试的普适性多能级制冷模型, 来研究涉及到多种能量传递的制冷过程。理论推导结合数值模拟, 协同二能级模型对多能级制冷模型的拟合效果进行比对验证, 并对其在不同温度情况下的适用性进行分析, 与二能级模型相比, 多能级模型在拟合实验数据方面提升了22.26%的精确度。随着系统温度的降低, 制冷效率呈现出下降趋势。当泵浦光强增大时, 制冷效率呈现下降趋势。

## 关键词

固体激光制冷, 能量传递, 激光制冷模型

# Universal Modeling Method and Simulation Study of Ho:YLF Multi-Level Optical Refrigeration System

Duo Nie

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: May 8<sup>th</sup>, 2024; accepted: Jun. 20<sup>th</sup>, 2024; published: Jun. 29<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Based on the rate equation theoretical model of Ho:YLF crystal under negative tuning pumping, analyze the specific process of energy transfer involving upconversion level transitions. Considering the influence of the ETU process on laser cooling, establish a universal multi-level refrigeration model compatible with LITMoS testing to study refrigeration processes involving multiple

energy transfers. Theoretical derivation combined with numerical simulation compares and verifies the fitting effect of the multi-level refrigeration model with the two-level model and analyzes its applicability under different temperature conditions. Compared with the two-level model, the multi-level model improves the accuracy of fitting experimental data by 22.26%. As the system temperature decreases, the refrigeration efficiency shows a decreasing trend.

## Keywords

Solid-State Laser Cooling, Energy Transfer, Laser Cooling Model

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

固体激光制冷也被称为光学制冷，其原理基于反斯托克斯荧光制冷机制，在制冷过程中，具有发光中心的材料吸收较低能量的光子，发出较高能量的光子，通过荧光辐射将材料中的能量移除，实现材料温度的降低，激光制冷的概念最早是在 1929 年由德国物理学家 Peter Pringsheim 首次提出[1]，而后经过了一系列的质疑和验证，直到 1995 年由美国 Alamos 国家实验室的 Epstein 等人通过实验首次在掺 Yb<sup>3+</sup> 氟锆酸盐玻璃中观察到 0.3 K 的激光制冷[2]，从 2000 年开始，固体激光制冷领域取得了长足的发展，而后相继在掺杂不同 Yb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup>和 Ho<sup>3+</sup>等不同稀土离子的玻璃、晶体、半导体、光纤、纳米晶体粉末等材料中均观测到制冷现象。采用窄带隙的稀土离子(如 Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>和 Ho<sup>3+</sup>离子)可以拓宽激发波长至 1.5~2.1 μm，同时可以提升制冷性能，降低最低制冷温度。于 2020 年，来自新墨西哥大学的 Azzurra Volpi 等人实现将 Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>共掺杂 LiYF<sub>4</sub> 晶体冷却到了 87 K [3]；于 2022 年，来自华东师范大学的钟标等人验证了掺 7.5% Yb<sup>3+</sup>:LuLiF<sub>4</sub> 晶体样品可以激光冷却到 121 K 左右[4]。因固体激光制冷具有全固态、无振动、无电磁辐射、无污染、工作寿命长等优点，被众多科学家关注以应用于空间探索、精确测量、材料科学、生物医学等领域，其中在辐射平衡激光器、光学冰箱、航空航天和传感器等方面具有很强的应用潜力。

在固体激光制冷的相关研究中，制冷效率一直是十分关心的问题，在目前的研究中，通常采用二能级系统去描述制冷效率[5]：

$$\eta_c = \eta_{abs} \eta_{ext} \frac{\nu_f}{\nu} - 1 \quad (1)$$

其中  $\eta_{abs}$  表示吸收系数， $\eta_{ext}$  表示外量子效率， $\nu$  和  $\nu_f$  分别表示激发频率和平均荧光频率。其中吸收效率  $\eta_{abs} = 1/(1 + \alpha_b/\alpha_r)$  表示发光中心所吸收输入能量的比例，其中  $\alpha_r$  和  $\alpha_b$  分别表示共振吸收系数和背景吸收系数。

外量子效率(EQE)  $\eta_{ext}$  描述荧光能量占总输出能量的比例。EQE 定义了冷却跃迁的辐射效率，解决了非辐射衰变的概率和光子提取的效率。通常，低声子能量主机(如氟化物单晶)和三价稀土离子中的光学跃迁的结合可以实现较高的 EQE 值。在该模型中，两个参数( $\eta_{ext}$  和  $\eta_{abs}$ )表征了样品的冷却性能，高  $\eta_{ext}$  和低  $\eta_{abs}$  都可以获得较高的冷却效率。且只有满足  $\eta_{abs} \eta_{ext} > \nu/\nu_f$  时，才会产生制冷效应。在光学制冷的实验研究中，通常采用上述二级光学制冷模型和激光诱导热调制光谱(LITMoS)方法来测定系统的 EQE 和背

景吸收系数，并预测其最低制冷温度[6]。

由于  $\text{Ho}^{3+}$  离子掺杂氟化物晶体系统具有更窄的基态和激发态能级，较小的能带宽度，更大的吸收截面，这些特性表明  $\text{Ho}^{3+}$  离子在特定条件下，可能具有更优的光谱特性和制冷性能，因此我们展开对其的相关研究[7]。在标定制冷效率时，现阶段通常采用传统二能级光学制冷模型。而具有多条 4f 能级离子的光学制冷系统往往涉及到复杂的多能级跃迁动力学过程，采用传统光学制冷模型来做数据拟合分析显然有不足之处。为了解决目前光学制冷模型的普适性问题，本文基于稀土离子的氟化物晶体，建立了兼容 LITMoS 测试的新型多能级光学制冷理论模型。此模型为解决和优化稀土离子掺杂固体材料的激光制冷效能提供了新的理论工具，为未来设计和实现更高效的固体激光制冷材料奠定了基础。

## 2. 兼容 LITMoS 测试的多能级光学制冷理论模型

为了准确描述  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂氟化物晶体在激光制冷过程中的表现，深入分析各能级之间的跃迁机制是必不可少的，这涉及到详细研究不同能级间的能量转移过程。如图 1 所示。对于单掺  $\text{Ho}^{3+}$  离子氟化物晶体激光制冷过程，基态能级  $^5I_8$  的  $\text{Ho}^{3+}$  离子吸收特定频率为  $\nu$  的泵浦光能量后，被激发到第一激发态  $^5I_7$ ，这部分能量将处于  $^5I_8$  能级的  $\text{Ho}^{3+}$  离子泵浦到  $^5I_7$  能级上。通过吸收晶格振动能量，处于  $^5I_8$  和  $^5I_7$  能级上的粒子会经历快速热弛豫，在皮秒量级内恢复热平衡。随后，部分  $^5I_7$  能级的离子通过辐射平均频率为  $\nu_{10}$  的光子退激发回到  $^5I_8$  能级。在此过程中，会有一份大小为  $h\nu_{10} - h\nu$  的热量随荧光辐射从基质材料中被带走，从而实现制冷效果。然而，也存在能量转化为晶格振动的非辐射跃迁过程，这部分能量的转换在一定程度上抵消制冷效果。其余  $^5I_7$  能级的  $\text{Ho}^{3+}$  离子通过离子-离子电偶极相互作用将退激发释放的能量传递给相邻的  $\text{Ho}^{3+}$  离子，使其跃迁到  $^5I_5$  能级。布居在该能态的离子以辐射跃迁和非辐射跃迁的形式向低能级跃迁，产生额外的制冷和产热效果。在每一个  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ;  $^5I_7 \rightarrow ^5I_5$ , ETU 过程中，需要借助声子的能量辅助，以 YLF 晶体为例，大约会有两个基质声子被湮灭。

对于  $\text{Ho}^{3+}$  离子掺杂固体的光学制冷，ETU 过程通常是不可忽略的， $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ;  $^5I_7 \rightarrow ^5I_5$  ETU 过程使  $\text{Ho}^{3+}$  离子布居在其第三激发态上。而这些高能态的离子在跃迁回到低能态过程中，大部分能量以非辐射形式释放，产生额外热量，从而导致上转换荧光淬灭现象，这一过程显著减少了激光制冷的效率。因此，传统的二能级模型并不足以精确描述掺杂  $\text{Ho}^{3+}$  离子的多能级激光制冷系统。为了准确研究制冷效果，必须将这些高能态的非辐射跃迁考虑在内，这要求对实验数据的分析模型进行调整和优化。具体来说，实验设计和数据分析中需要综合考虑由于 ETU 引起的上转换通道对激光制冷性能的实际影响，通过对更高能级态的详细分析，优化材料的制冷过程，以达到更高的制冷效率。

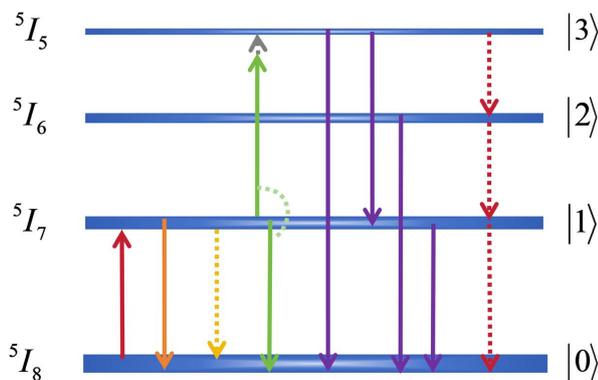


Figure 1. The energy level transition schematic diagram of  $\text{Ho}^{3+}$  doped fluoride crystal optical refrigeration

图 1.  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂氟化物晶体光学制冷的能级跃迁示意图

考虑到上转换过程对  $\text{Ho}^{3+}$  离子激光制冷过程的影响, 我们认为二能级模型不再广泛地适用于多能级稀土离子的光学制冷研究中, 因此我们尝试构建一套适用于多能级系统且同时兼容于 LITMoS 测试过程的制冷模型。

在  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂氟化物晶体的反斯托克斯荧光制冷过程中, 分析其处于最低四个 4f 多重态之间的主要跃迁过程。当粒子从基态  $^5\text{I}_8$  能级被抽运到第一激发态  $^5\text{I}_7$  能级上。  $\text{Ho}^{3+}$  离子所吸收的激发能量被两个跃迁通道所消耗: (1) 一部分为直接衰减通道 (2) 另一部分为上转换通道, 即 ETU 过程。

根据能级跃迁情况可知, ETU:  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_5$ ;  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  过程大约湮灭两个频率为  $\nu_h$  的基质声子。因此,  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  辐射跃迁和 ETU:  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_5$ ;  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  均为吸热过程, 并能引起制冷效果。 $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 、 $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$  和  $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$  辐射跃迁产生平均频率分别为  $\nu_{30}$ 、 $\nu_{31}$  和  $\nu_{20}$  的光子。由  $\text{Ho}^{3+}$  离子引入的热量主要来自  $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$ 、 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$  和  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  非辐射跃迁。需要注意的是, 由于粒子通过  $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$  非辐射跃迁快速转移到相邻的低能态上, 导致  $^5\text{I}_5$  能态上的布居数很少, 与 ETU:  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_5$ ;  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  相比, 从源自  $^5\text{I}_5$  能态的高阶能量传递过程可以忽略不计。

直接衰减和上转换通道消耗激发能量的比例可以分别表示为:

$$A_d = \frac{w_{10}}{w_{10} + w_u}, A_u = 1 - A_d \quad (2)$$

其中  $w_{10} = w_{1,r} + w_{1,nr}$  是  $^5\text{I}_7$  能级总的跃迁速率,  $w_u = P_{ETU}n_1$  表示 ETU 跃迁速率,  $P_{ETU}$  和  $n_1$  分别是 ETU 参数和稳态  $^5\text{I}_7$  能级的布居数。为了便于推导和理论分析, 这里定义  $i \rightarrow j$  ( $i > j$ ,  $i = 3, 2, 1, j = 2, 1, 0$ ) 跃迁的量子产出频率(QYF)为  $f_{ij} = \eta_{ij}\nu_{ij}$ , 其中  $\eta_{ij}$  和  $\nu_{ij}$  分别是相应的外量子效率(EQE)和平均荧光频率。在普朗克常数  $h = 1$  的坐标系中, QYF 具有能量的量纲,  $f_{ij}$  表示通过  $i \rightarrow j$  跃迁从固体样品逃逸的总辐射能量。因此, 改进的制冷效率表达式可以写成下列对称形式:

$$\eta_c = \eta_{abs} \frac{A_d f_{10} + A_u f_u - 1}{\nu} \quad (3)$$

其中  $f_u$  是上转换通道的 QYF。作为系统的一个关键参数,  $f_u$  如果小(大)于  $f_{10}$ , 则上转换通道将降低(增加) EQE, 因而更多(少)的激发能量被转换为热量。在导出  $f_u$  表达式的过程中, 要考虑到不同能级的  $\text{Ho}^{3+}$  离子跃迁到较低能态时的跃迁分支, 要考虑各非辐射跃迁的比例。 $^5\text{I}_5$  能级的  $\text{Ho}^{3+}$  离子主要通过四种途径衰减回到基态: (1)  $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ , (2)  $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ , (3)  $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$  和(4)  $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 。路径(1)的 QYF 等于  $f_{30}$ 。对于路径(2), (3)和(4), 相应的 QYF 可以根据总的输出荧光能量来计算。对于路径(2):

$$f_{310} = \eta_{31}(\nu_{31} + f_{10}) = f_{31} + \eta_{31}f_{10} \quad (4)$$

路径(3)和(4)共享  $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$  跃迁, 因此相应的 QYF 之和可以表示为:

$$f_{320} = \eta_{32}(\nu_{32} + f_{20} + f_{210}) + \eta_{3,nr}(f_{20} + f_{210}) = f_{32} + \mu_{32}(f_{20} + f_{210}) \quad (5)$$

其中  $\mu_{32} = \eta_{32} + \eta_{3,nr}$ 。将上述所有从  $^5\text{I}_5$  能态到  $^5\text{I}_8$  基态跃迁路径的 QYF 相加, 然后将总和除以 2 (每个 ETU 过程消耗 2 个激发光子), 即可得到上转换通道的 QYF, 表示为:

$$f_u = \frac{1}{2}(f_{30} + f_{310} + f_{320}) = \frac{1}{2} \left[ \sum_{j=0}^2 f_{3j} + \mu_{32}(f_{20} + f_{21}) + (\eta_{31} + \mu_{32}\mu_{21})f_{10} \right] \quad (6)$$

方程(4)至(6)展示了为描述多能级光学制冷系统而改进的理论模型。与传统的推导方法不同, 该模型在求得制冷效率的解析表达式过程中, 并未依赖吸收功率和制冷功率作为中间变量。本模型创新性地将激发频率和量子产率(QYF)定义为输入和输出参数, 极大地简化了推导步骤。此方法对于包含多个上转换通道的系统尤为适用, 使得制冷效率的表达式易于推导。

### 3. 基于 Ho:YLF 的多能级普适光学制冷模型应用

新理论模型可兼容 LITMoS 方法应用于实验数据拟合,测定多能级光学制冷系统的 EQE 和吸收系数,这是其主要优点之一。为解决传统二能级模型在实验数据拟合中的兼容性问题,下面引入多能级光学制冷系统的二能级等效 EQE( $\eta_{eq}$ )的概念。改写方程(3),可以得到与方程(1)类似的表达式:

$$\eta_c = \eta_{abs}\eta_{eq} \frac{\nu_{10}}{\nu} - 1 \quad (7)$$

$$\eta_{eq} = A_d\eta_{10} + A_u \frac{f_u}{\nu_{10}} \quad (8)$$

利用方程(6)和(8)可得:

$$\eta_{eq} = A_d\eta_{10} + \frac{A_u}{2\nu_{10}} \left[ \sum_{j=0}^2 f_{3j} + \mu_{32}(f_{20} + f_{21}) + (\eta_{31} + \mu_{32}\mu_{21})f_{10} \right] \quad (9)$$

方程(9)右侧的第一项和第二项分别表示直接衰减和上转换通道作用于二能级等效 EQE 的权重。如果 ETU 远弱于第一激发态的直接衰减( $A_d \gg A_u$ ),  $\eta_{eq} \approx \eta_{10}$ , 那么可以采用传统二能级模型结合 LITMoS 方法进行数据拟合。

以 Ho:YLF 晶体为例,  $^5I_7$ 、 $^5I_6$  和  $^5I_5$  能态的辐射寿命分别为 13.68 ms、6.01 ms 和 7.37 ms [8]。根据辐射速率与辐射寿命成反比的关系,可得各能态的辐射速率分别为  $73 \text{ s}^{-1}$ ,  $166 \text{ s}^{-1}$ ,  $135 \text{ s}^{-1}$ 。Ho<sup>3+</sup>离子  $^5I_5$ ,  $^5I_6$  能态间的能带宽度为  $2444 \text{ cm}^{-1}$ , Ho<sup>3+</sup>离子  $^5I_6$ ,  $^5I_7$  能态间的能带宽度为  $3377 \text{ cm}^{-1}$  [9], 在室温下,根据能带定律计算可得  $^5I_6$  和  $^5I_5$  能态的 Ho<sup>3+</sup>离子无辐射跃迁到临近的低能态,且相应的跃迁速率分别约为  $274 \text{ s}^{-1}$  和  $6029 \text{ s}^{-1}$  [8], 可以看出  $^5I_5$  能态的粒子主要以非辐射跃迁的形式快速转移到相邻的低能态上,因此可将  $^5I_5$  能态上的辐射跃迁过程忽略不计。所以,  $\eta_{32}$ ,  $\eta_{31}$ ,  $\eta_{30} \approx 0$ ,  $\eta_{3nr} \approx 1$ , 二能级等效 EQE 可近似表示为:

$$\eta_{eq} \approx A_d\eta_{10} + \frac{A_u}{2} \left( \eta_{20} \frac{\nu_{20}}{\nu_{10}} + \eta_{21} \frac{\nu_{21}}{\nu_{10}} + \mu_{21}\eta_{10} \right) \quad (10)$$

跃迁分支比  $\beta_{20} = 0.9098$ ,  $\beta_{21} = 0.0902$ , 所以可得  $\eta_{20} = 0.3769$ ,  $\eta_{21} = 0.0373$ ,  $\eta_{2nr} = 0.5857$ 。数据拟合中,除  $\nu_{10}$  外,还需要测量从  $^5I_6$  能态跃迁到较低能态辐射的各波段荧光的平均频率。利用  $hc/(\Delta E + k_B T)$  或从文献中查得,可知在室温下  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 、 $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$  和  $^5I_7 \rightarrow ^5I_6$  跃迁所辐射荧光的平均波长分别为 2015 nm、1183 nm 和 2790 nm [10]。利用方程(3)~(16),可知:

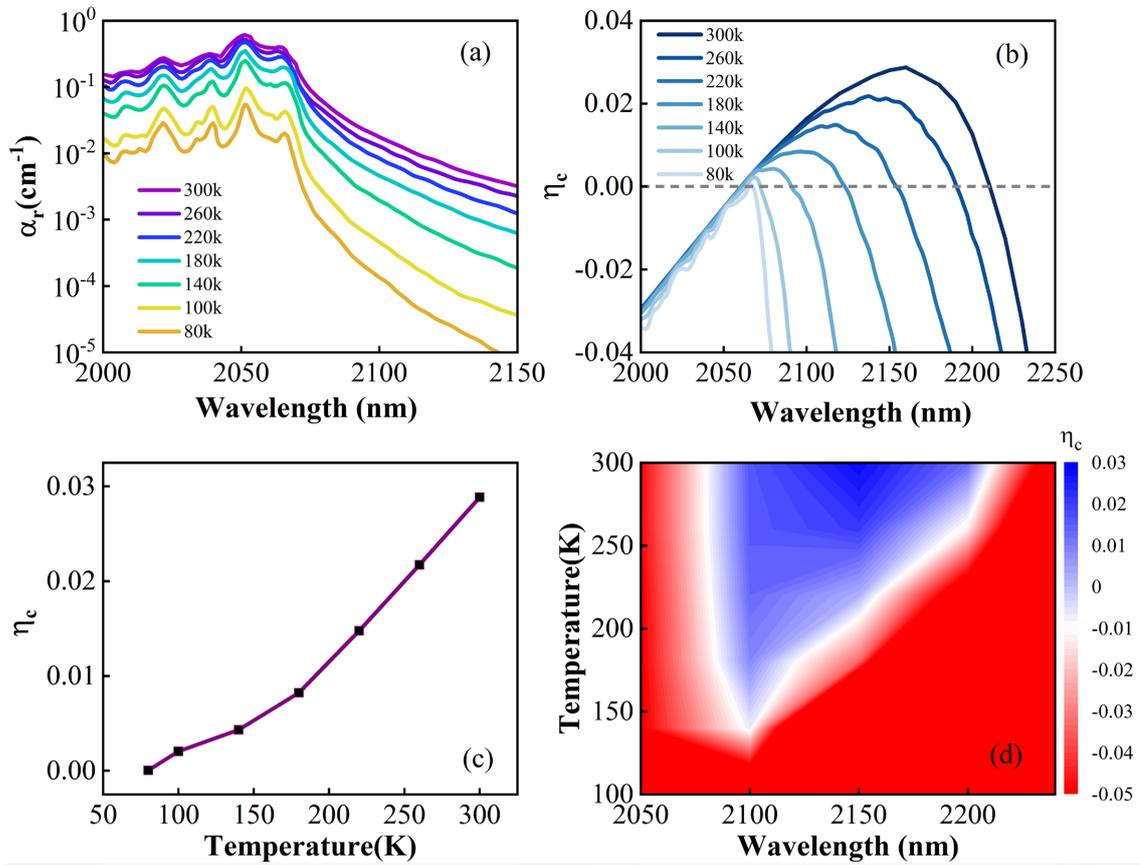
$$\eta_{eq} \approx A_d\eta_{10} + A_u (0.3345 + 0.3058\eta_{10}) \quad (11)$$

由于  $\eta_{10} < 1$ , 所以  $0.3345 + 0.3058\eta_{10} < 0.6403$ , 上转换通道是为加热通道。

利用传统的二能级模型,可以估计 1% 掺杂 Ho<sup>3+</sup> 的 YLF 晶体样品的外量子效率大约为 0.98。为避免在测量 EQE 及背景吸收过程中由于显著的温度变化影响样品,输入的激光光强被设定为  $10^6 \text{ W/m}^2$ 。在这种条件下,直接衰减率( $A_d$ )和  $\eta_{10}$  的值分别近似为 0.9665 和 0.9818。这表明上转换通道消耗了大约 3.335% 的输入能量。

根据上述数据,经过计算可得采用多能级光学制冷模型计算得到的二能级等效外量子效率为 0.976。此值进一步被用于改进的理论模型中,以估算在多能级条件下的制冷效率。如图 2(a)所示,与传统的二能级模型所预测的制冷效率相比,多能级模型的结果与实验数据的吻合度更高。因此,我们可以得出结论,多能级制冷模型拟合的制冷效率相较于传统二能级模型,提供了更高的精确度和参考价值。这表明多能级模型在描述实际光学制冷系统的复杂性方面,具有显著的优势。如图 2(b),与二能级模型相比,

多能级模型在拟合实验结果方面实现了 22.26% 的提升。这一显著的改善表明，表明多能级模型能够更准确地反映实际系统的物理行为，为激光制冷技术的进一步研究与优化提供了一个更有效的理论模型。



**Figure 2.** (a) A comparison schematic diagram of the optical refrigeration efficiency fitting between the 1% Ho:YLF dual-level model and the multi-level model; (b) The schematic diagram comparing the fitting results of the optical refrigeration efficiency between the 1% Ho:YLF two-level model and the multi-level model

**图 2.** (a) 1% Ho:YLF 光学制冷效率二能级模型拟合与多能级模型拟合比较示意图; (b) 1% Ho:YLF 光学制冷效率二能级模型与多能级模型拟合差值示意图

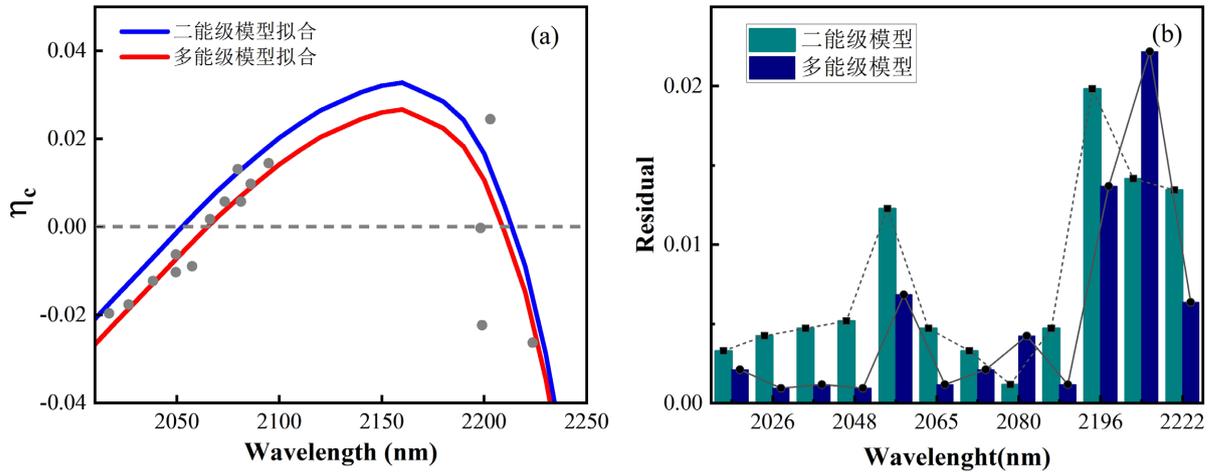
#### 4. 基于 Ho:YLF 光学制冷的模型适用性分析

通过考察多能级模型在 Ho:YLF 光学制冷中的应用效果，我们进一步探讨了该模型的适用范围。在光学制冷过程中，共振吸收系数会随着波长和环境温度的变化而变化。为了深入理解这一现象，我们分析了多能级模型预测的制冷效率与环境温度之间的关系。

从图 3(b) 可见，制冷效率与环境温度之间存在显著的相关性。在 300 K 时，波长为 2170 nm 的情况下观测到最大的制冷效率，接近 3%。随着温度的逐步降低，制冷效率呈现出下降趋势。此外，最佳制冷效率的波长随着温度的变化也发生了蓝移，这一现象可能与物质的光学性质和能级分布相关。由图 3(c) 可以看出，在 300 K 至 180 K 的温度范围内，制冷效率的变化呈现出指数衰减的趋势。

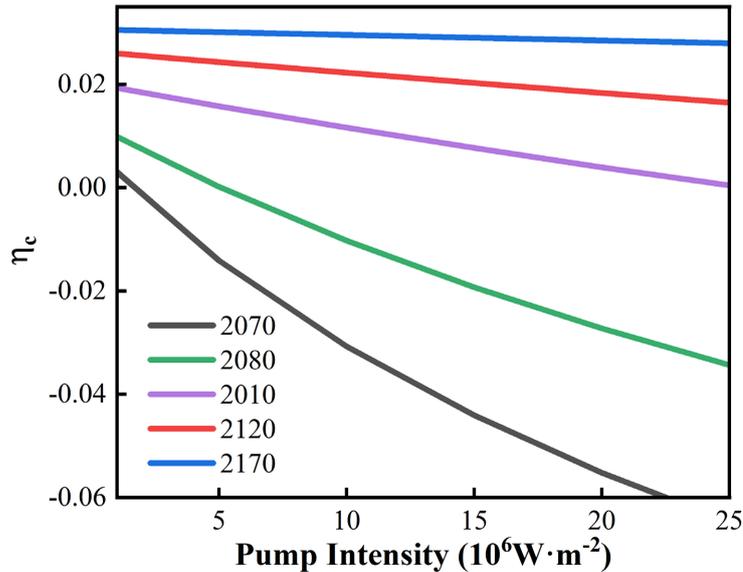
当系统的温度继续下降，制冷效率的衰减幅度逐渐趋于平缓。特别是当温度达到约 80 K 附近时，制冷效率几乎降至零，表明在此温度下几乎不再有效的制冷产生。因此，可以推断出在 80 K 时，该制冷系统达到了其最低制冷温度的极限，此时制冷过程基本上将停止。由图 3(d) 中可见，利用多能级制冷模型分析所得的最低制冷温度可达到 150 K 以下。温度依赖性的研究对于优化和设计低温环境下的光学制

冷系统极为重要。它不仅揭示了制冷效率如何随温度改变，还提供了关于光学制冷系统在极低温度下性能的限制的重要信息。这些分析结果对于未来设计更高效的光学制冷系统提供了科学依据和方向指导。



**Figure 3.** (a) Resonant absorption coefficient of 1% Ho:YLF at different ambient temperatures; (b) Prediction of cooling efficiency at different ambient temperatures using the multi-level model; (c) Variation of cooling efficiency from 300 K to 80 K; (d) Prediction of the lowest cooling temperature by the multi-level model

**图 3.** (a) 1% Ho:YLF 在不同环境温度下共振吸收系数; (b) 多能级模型预测不同环境温度下的制冷效率; (c) 300~80 K 制冷效率变化规律; (d) 多能级模型预测的最低制冷温度



**Figure 4.** 1% Ho:YLF crystal cooling efficiency varies with pump light intensity and pump wavelength

**图 4.** 1% Ho:YLF 晶体制冷效率随泵浦光强及泵浦波长的变化关系

图 4 展示了 Ho:YLF 晶体的制冷效率如何随泵浦光强及泵浦波长的变化而变化。研究表明，当泵浦光强增大时，制冷效率呈现下降趋势。此外，当泵浦波长调节至大约 2070 nm 时，制冷效率达到一个阈值，超过此波长将不再产生制冷效果，反而可能对激光制冷产生负面影响。这一发现对于优化 Ho:YLF 晶体在激光制冷应用中的性能具有重要意义。在较低泵浦光强条件下，Ho:YLF 晶体中  $^5I_7$  能级的布居数相对较低，导致  $^5I_7$  到  $^5I_8$ ，以及  $^5I_7$  到  $^5I_5$  的能量传递上转换过程较弱。这种弱上转换过程意味着由能量传

递上转换(ETU)引起的产热相对较少。然而,随着泵浦光强的增加, $^5I_7$ 能级的粒子数显著增加,从而加强了ETU过程,导致上转换荧光淬灭和产热增加。因此,制冷效率随之降低。当泵浦光强达到某一临界值时,系统的产热效果将超过制冷效果,此时系统不再进行制冷而转变为产热状态。

为了优化制冷效率并限制能量传递上转换过程所引起的不利影响,必须将泵浦光强控制在一个合理的范围内。这不仅可以最大限度地保持制冷效率的优越性,还可以避免不必要的能量损耗,从而提高系统的总体能效和性能。这种策略对于设计和操作高效的激光制冷系统至关重要。

## 5. 总结

本文基于 Ho:YLF 光学制冷的速率方程理论模型,分析了涉及到能量传递上转换过程的能级跃迁具体过程,考虑到 ETU 过程对激光制冷造成的影响,我们建立了一套兼容 LITMoS 测试的多能级普适光学制冷模型来研究涉及到多种能量传递的制冷过程。定义了量子产出频率,将激发频率和量子产出频率视为输入和输出量,简化了制冷效率推导过程。经理论推导并结合实验数据进行拟合,发现多能级模型相较于传统的二能级模型有更好的拟合精确度,与实验结论更加的契合。通过将多能级模型应用在 Ho:YLF 光学制冷中,我们进一步探讨了该模型的适用范围。与二能级模型相比,多能级模型在拟合实验数据方面提升了 22.26 % 的精确度。随着系统温度的降低,制冷效率呈现出下降趋势。此外,最佳制冷效率的波长随着温度的变化也发生蓝移。当泵浦光强增大时,制冷效率呈现下降趋势。

## 参考文献

- [1] Raman, C.V. (1928) A New Radiation. *Indian Journal of Physics*, **2**, 387-398.
- [2] Clark, J.L. and Rumbles, G. (1996) Laser Cooling in the Condensed Phase by Frequency Up-Conversion. *Physical Review Letters*, **76**, 2037-2040. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.76.2037>
- [3] Volpi, A., Meng, J., Gragossian, A., Albrecht, A.R., Rostami, S., Lieto, A.D., *et al.* (2019) Optical Refrigeration: The Role of Parasitic Absorption at Cryogenic Temperatures. *Optics Express*, **27**, Article ID: 29710. <https://doi.org/10.1364/oe.27.029710>
- [4] Lei, Y., Zhong, B., Yang, T., Duan, X., Xia, M., Wang, C., *et al.* (2022) Laser Cooling of Yb<sup>3+</sup>:LuLiF<sub>4</sub> Crystal below Cryogenic Temperature to 121 K. *Applied Physics Letters*, **120**, Article ID: 231101. <https://doi.org/10.1063/5.0094705>
- [5] Hoyt, C.W., Hasselbeck, M.P., Sheik-Bahae, M., Epstein, R.I., Greenfield, S., Thiede, J., *et al.* (2003) Advances in Laser Cooling of Thulium-Doped Glass. *Journal of the Optical Society of America B*, **20**, Article 1066. <https://doi.org/10.1364/josab.20.001066>
- [6] Seletskiy, D.V., Melgaard, S.D., Epstein, R.I., Di Lieto, A., Tonelli, M. and Sheik-Bahae, M. (2013) Precise Determination of Minimum Achievable Temperature for Solid-State Optical Refrigeration. *Journal of Luminescence*, **133**, 5-9. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.09.045>
- [7] 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>
- [8] Walsh, B.M., Barnes, N.P. and Di Bartolo, B. (1998) Branching Ratios, Cross Sections, and Radiative Lifetimes of Rare Earth Ions in Solids: Application to Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> Ions in LiYF<sub>4</sub>. *Journal of Applied Physics*, **83**, 2772-2787. <https://doi.org/10.1063/1.367037>
- [9] 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<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> in YLiF<sub>4</sub> and LuLiF<sub>4</sub>. *Journal of Applied Physics*, **95**, 3255-3271. <https://doi.org/10.1063/1.1649808>
- [10] Walsh, B.M. (1995) Spectroscopy and Excitation Dynamics of the Trivalent Lanthanides Tm (<sup>3+</sup>) and Ho (<sup>3+</sup>) in LiYF<sub>4</sub>. <https://ntrs.nasa.gov/citations/19960001909>