

# 固体材料激光冷却的实验研究及其最新进展

贾佑华, 印建平\*

(光谱学与波谱学教育部重点实验室, 华东师范大学物理系, 上海 200062)

**摘 要:** 近年来, 基于反斯托克斯荧光制冷 (Anti-Stokes Fluorescent Cooling) 的固体材料激光冷却技术得到了快速发展。本文首先简单介绍了固体材料激光冷却的基本原理及其技术; 其次, 详细介绍了各种固体激光冷却的新材料、新方案和新结果及其最新实验进展; 最后, 就固体激光冷却技术的应用前景及其未来发展方向等问题进行了简单讨论与展望。

**关键词:** 激光制冷; 反斯托克斯荧光制冷; 辐射平衡激光; 固体材料

**中图分类号:** O482. 3; O482. 2; O482. 31

**文献标识码:** A

## 0 引言

早在 1929 年, Pringsheim 根据自发的反斯托克斯 Raman 散射效应提出了固体材料荧光制冷的思想<sup>[1]</sup>。他指出某些材料可通过吸收某一长波长的激光并辐射短波长荧光, 从而实现固体材料的激光冷却。但此思想一经提出就遭到了很多人的反对, 他们认为违背了热力学第二定律<sup>[2~3]</sup>, 因为根据常识人们都认为物体会在光的照射下升温。其中最具代表性的是 Vavilov 认为反斯托克斯过程是可逆的, 因此违背热力学原理。Pringsheim 却认为反斯托克斯过程是将单色单向的入射光转化为各向同性的宽带荧光, 该过程是不可逆的。后来, 著名物理学家 Landau 对被照射物体的热力学行为进行了分析<sup>[4]</sup>, 利用玻色统计理论证明了制冷时样品上熵的损失小于系统因光照射而产生的熵的增加, 此结果来源于光的单色性和方向性的丧失, 从而证明了反斯托克斯荧光制冷的可行性。

随着美国 Los Alamos 国家实验室的 Epstein 等人在 1995 年成功实现了掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  重金属氟化物玻璃 ZBLANP ( $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF-PbF}_2$ ) 的激光冷却 (0.3 K 的降温)<sup>[5]</sup> 以来, 有关固体材料的激光冷却研究取得了一系列重大的实验进展。例如: 1997 年, Mungan 等人利用上述激光冷却技术实现了玻璃光纤 16 K 的降温<sup>[6]</sup>; 1999 年, Gosnell 改进了实验装置, 实现了

收稿日期: 2005-03-04

基金项目: 本项目得到高等学校博士学科点专项科研基金(20040269010); 上海市重点学科发展基金和教育部 211 工程二期重点学科子课题的资助

\* 通讯作者: Email (Jianping Yin) jpyin@phy.ecnu.edu.cn, 021-62232650

$\text{Yb}^{3+}$ :ZBLANP 玻璃高达 65 K 的温降<sup>[7]</sup>;同年, Finkeißen 等人首先在液氮温度处实现了 GaAs 量子阱的 7 K 温降<sup>[8]</sup>。2000 年, Hoyt 等人首次实现了掺  $\text{Tm}^{3+}$ :ZBLANP 玻璃的反斯托克斯荧光冷却<sup>[9]</sup>, 并在 2003 年实现了 19 K 的温降<sup>[10]</sup>。同年, Fernandez 等人在常温到 77 K 范围内实现了掺  $\text{YbF}_3$  的 CNBZN 和 BIG 玻璃的激光冷却<sup>[11]</sup>。最近, 人们还实现了多种掺  $\text{Yb}^{3+}$  基质材料(如  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体, YAG 晶体,  $\text{KPB}_2\text{CL}_5$  晶体,  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  晶体和  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体等)的激光冷却。

由于固体荧光制冷技术具有体积小、重量轻、无电磁辐射、无振动、无噪声等优点, 因此它在军事、空间、集成光学、微电子、医学等领域具有非常诱人的应用前景。本文将就固体材料激光冷却的基本原理及其技术作一简单介绍, 并就固体激光冷却的新材料、新方案和新结果及其最新实验进展作一系统综述。

## 1 固体材料激光冷却的基本原理

当用激光与某些特殊材料相互作用时, 材料将吸收激发光子, 然后放出荧光光子。如图 1 所示, 若固体材料吸收一个较低能量  $h\nu$  (长波长) 的激光光子, 然后辐射出一个较高能量  $h\nu_f$  (短波长) 的荧光光子, 则材料中的热能将转变成光能, 并以荧光的形式带走。显然, 在光子“吸收—辐射”的一次循环中被荧光带走的热能为  $k_B \Delta T_1 = h(\nu_f - \nu)$ 。如果这一光子“吸收—辐射”的循环过程发生  $N$  次, 则被荧光带走的能量为  $k_B \Delta T_N = Nh(\nu_f - \nu)$ 。当  $N$  足够大时, 将导致材料温度的可观降低, 达到制冷的效果, 这就是反斯托克斯荧光制冷的基本原理。

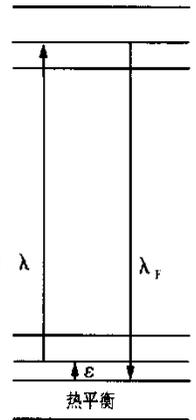


图 1 固体材料激光冷却的基本原理

## 2 激光冷却新材料的制备及其最新实验进展

### 2.1 用于激光冷却新材料及其实验制备

迄今为止, 用于激光制冷的固体材料主要可分成四大类: 掺杂稀土离子的玻璃基质材料、掺杂稀土离子的光纤、掺杂稀土离子的晶体材料和半导体材料。对于不同的制冷材料, 其实验制备方法或技术是不同的。现分别简单介绍如下:

(1) 掺杂稀土离子的玻璃基质材料及其制备方法。该类材料的典型代表是掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的 ZBLANP 玻璃材料和掺杂  $\text{Tm}^{3+}$  的 ZBLANP 玻璃材料。制备该类材料常采用电化学方法。它是一种在重金属氟化物玻璃中消除过渡离子的有效方法, 可用于激光制冷材料 ZBLANP 的提纯<sup>[12]</sup>。在实验中, 通常人们把作为负电极的金属铂浸在熔融的 ZBLANP 中, 石墨舟作为正极, 并放置一个用于检测系统电压的参考电极。熔融的液态 ZBLANP 被放在石墨舟中进行化学提纯, 此时炉内温度为 600 °C, 在不同的电压下分别保持 1, 6, 12, 14 小时。由于从 400 mV 到 1300 mV 之间存在一个电化学窗口, 首先慢慢增加电压并超过过渡金属离子在阴极上沉淀的电位, 然后保持参考电极与石墨舟之间的电压低于 400 mV。 $\text{Yb}^{3+}$ :ZBLANP 的配方为(用 mol %): 53%  $\text{ZrF}_4$ , 18%  $\text{BaF}_2$ , 3%  $\text{LaF}_3$ , 3%  $\text{AlF}_3$ , 20%  $\text{NaF}$ , 2%  $\text{PbF}_2$  和 1%  $\text{YbF}_3$ 。所有的配料均要求为超高的光谱纯度。把经过电化学提纯的配料溶化混合, 在空气中 950 °C 下烧一个小

时,再通入  $\text{SF}_6$  保护气体,在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  下烧一小时,将其烧铸成块状样品,并进行抛光即可。研究表明:电化学方法对去除样品中杂质离子,特别是  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  有很好的效果。为了分析电化学提纯的效果,通常人们采用共振激光消融技术来测试样品。由于样品中某一种杂质离子的浓度与激光共振信号的强度成正比,测量激光共振信号的强弱即可判断出杂质离子的含量。因此,共振激光消融技术是一种分析测试样品电化学提纯效果的有效手段<sup>[13]</sup>。

(2) 掺杂稀土离子的光纤材料及其制备方法。掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的 ZBLAN 光纤是另一类典型的荧光制冷材料,可采用 MCVD 工艺及溶液掺杂法来制备<sup>[14]</sup>。例如掺  $\text{Yb}^{3+}$  双层结构单模石英光纤的制备过程如下:首先用 MCVD 工艺制作光纤的内包层,即将高纯度的原料放入石英基质反应管中,用氢氧焰高温加热,使原料在高温下发生氧化反应而均匀地沉积到石英管上形成光纤内包层,然后将反应管浸泡在  $\text{YbCl}_3$  一小时左右进行溶液掺杂,使  $\text{Yb}^{3+}$  被均匀地掺杂,再在适宜的温度下在反应管中通入高纯  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$  的混合气体进行干燥脱水处理约半小时,最后将反应管在高温下烧缩成透明的预制棒即可。

(3) 掺杂稀土离子的晶体材料及其制备方法。对于激光冷却的晶体材料,通常采用晶体生长技术来制备。晶体的生长方法有:切克劳斯基法,布里奇曼法,化学气相沉积,分子束外延,提拉法和液相外延法等。例如,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  晶体就是利用布里奇曼技术在实验室生长而成的。当双区熔炉的温度梯度为  $18\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$  时,晶体的生长速度可达  $1\text{ mm}/\text{h}$ <sup>[15]</sup>。又如  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$  晶体可采用中频感应提拉法生长<sup>[16]</sup>,先将各种高纯的氧化物按化学计量配比严格称量,配好的混合氧化物粉末经搅拌、研磨均匀,加压成块,在空气中  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  恒温烧结数小时后装入钛金坩锅。生长时选未掺杂的 YAG 晶体做籽晶,生长方向为  $[111]$ ,生长速率为  $1\text{ mm}/\text{h}$ ,晶体转速为  $15\text{ r}/\text{min}$ ,生长时用  $\text{N}_2$  作为保护气体。生长出的晶体成褐色,毛坯尺寸为  $\phi 30 \times 100\text{ mm}$ 。

(4) 半导体材料及其制备方法。具有量子阱结构的半导体材料也是一种典型的荧光冷却材料。制备量子阱结构材料的方法通常有分子束外延法生长(MBE)、电共沉积方法、金属有机化学气相沉积(MOCVD)等技术。其中 MOCVD 是一种广泛应用的先进外延技术,它具有大规模和普适性的特点,能满足高纯度、高均匀性、尖锐异质界面、原子层级量子阱和超晶格的外延要求。下面简要介绍用该方法制备  $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$  量子阱结构的流程<sup>[17]</sup>:生长时采用  $\text{H}_2$  为载气, TMG, TMAI 和  $\text{AsH}_3$  为生长源,  $\text{SiH}_4$  和 DEZ 为掺杂源, V 族和 II 族源之比为  $8\sim 30$ ,生长温度为  $600\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 。衬底表面气体流速为  $10\sim 20\text{ cm}/\text{s}$ ,生长气源的迅速切换是通过设备本身的多向高速开关完成的。

## 2.2 激光冷却的条件及典型的激光冷却材料

反斯托克斯荧光制冷技术的核心是工作材料和激光波长的选择。对材料选择的基本要求是:(1)材料具有发光中心,即具有在某种条件下能够发射荧光光子的原子、分子、离子和缺陷。为此,人们通常在材料中掺杂一些稀土离子;(2)材料中激发态到基态的跃迁应以辐射跃迁为主,相应的无辐射跃迁几率应非常小,即荧光辐射跃迁的量子效率应很高,以保证荧光发热过程不会严重抵消荧光辐射的制冷效应。此外,泵浦激发波长的选择要尽可能调谐到材料吸收光谱的红边,以便发生有效的反斯托克斯荧光过程<sup>[18]</sup>。

比较典型的两种荧光制冷材料是  $\text{Yb}^{3+}:\text{ZBLANP}$  和  $\text{Tm}^{3+}:\text{ZBLANP}$ 。这里仅简单介绍

一下最近报道的新材料  $Tm^{3+} : ZBLANP$ , 其能级结构如图 2 所示。

由图 2 可以看出用于激光制冷的工作能级为  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ , 反映激光制冷的一个重要参数就是制冷效率。

制冷效率定义为  $P_{cool} / P_{abs}$ , 可由下式给出:

$$\eta_{cool} \equiv \frac{P_{cool}}{P_{abs}} = \frac{v_f - v}{v} = \frac{\lambda - \lambda_f}{\lambda_f} \quad (1)$$

式中  $P_{cool}$  和  $P_{abs}$  分别为冷却功率和吸收功率,  $v(\lambda)$  和  $v_f(\lambda_f)$  分别为泵浦光频率(泵浦光波长)和平均荧光辐射频率(荧光波长)。从(1)式可看出泵浦激光的波长越长, 制冷效率越高, 但研究发现随着激光波长的增大, 材料对泵浦激光的吸收将会降低, 所以选择合适的入射激光波长是非常重要的。

实验结果表明  $Tm^{3+} : ZBLANP$  材料的制冷效率是  $Yb^{3+} : ZBLANP$  的两倍。对于  $Tm^{3+} : ZBLANP$ , 其光谱特性如图 3 所示<sup>[9]</sup>。

由图 3 可看出  $Tm^{3+} : ZBLANP$  材料的平均荧光辐射波长为  $1.82 \mu m$ , 因此只有当入射激光波长大于该波长时才能实现激光冷却, 图 3 中阴影部分就是激光制冷的工作区域。该材料最终实现的温降与入射光功率之间的关系可由下式来表示

$$\frac{\Delta T}{P_{in}} = k \left[ \alpha_b + \alpha_r(\lambda)(1 - \eta_q) - \alpha_r(\lambda)\eta_q \frac{\lambda - \lambda_f}{\lambda_f} \right] \quad (2)$$

式中  $k$  为与材料有关的常数,  $P_{in}$  为入射泵浦功率,  $\alpha_b$  为背景吸收系数,  $\alpha_r(\lambda)$  为共振吸收系数,  $\eta_q$  为量子效率。当样品温度的改变  $\Delta T < 0$  时, 表示材料被激光制冷。因此, 由(2)式可看出, 提高材料的共振吸收系数和量子效率, 并降低背景吸收系数将有利于激光制冷的产生和最大温降的实现。

## 2.3 激光冷却的实验结果及其进展

### 2.3.1 掺 $Yb^{3+}$ 的 ZBLANP 光纤

1997 年 2 月, Mungan 等人在真空中实现了掺  $Yb^{3+}$  的 ZBLANP 光纤从 298 K 到 282 K 共 16 K 的降温<sup>[6]</sup>。1998 年 4 月, Luo 等人利用 1015 nm 钛宝石激光器实现了 1 wt%  $Yb^{3+} : ZBLANP$  从 298 K 到 277 K 共 21 K 的降温<sup>[19]</sup>。1999 年 8 月, Gosnell 等人利用 1015 nm 钛宝石激光实现 1 wt%  $Yb^{3+} : ZBLANP$  的制冷。他们把样品材料制作成光纤形状, 其纤芯直径为  $170 \mu m$ , 光纤外径为  $250 \mu m$ 。在实验中, 他们作了四方面的改进: 即增加了泵浦光强, 促使样品泵浦光再吸收, 扰动入射泵浦光横模, 减少样品支撑物上的热传导, 并通过不同温度下荧光谱强度的比较, 获得了从 301 K 到 236 K 的 65 K 降温。

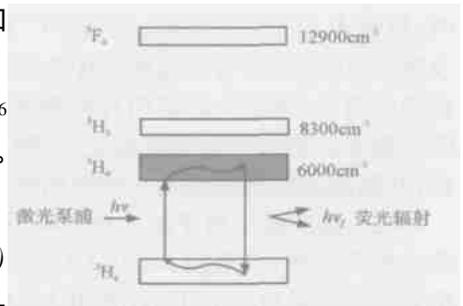


图 2  $Tm^{3+} : ZBLANP$  的能级示意图

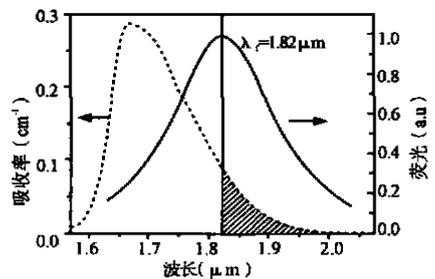


图 3  $Tm^{3+} : ZBLANP$  的光谱特性

### 2.3.2 掺 $\text{Yb}^{3+}$ 的 ZBLAN 光纤

2001 年, Rayner 等人研究了掺 1 wt%  $\text{Yb}^{3+}$ :ZBLAN 光纤的激光冷却。实验所用光纤的外径为 250  $\mu\text{m}$ , 纤芯为 175  $\mu\text{m}$ 。在实验中, 他们将 0.85 W 的钛宝石激光(1015 nm)耦合进入光纤, 激发掺  $\text{Yb}^{3+}$ :ZBLAN 光纤, 得到了波长为 996 nm 的荧光辐射输出。为了确定样品的温度, 他们首先利用 Peltier 制冷技术控制并改变材料的温度, 测得样品温度与 950 nm 处荧光强度之间的定标曲线, 然后通过激光制冷实验得到的荧光强度来确定样品温度。由于跃迁的量子效率很高, 故获得了 13 K 的降温<sup>[20]</sup>。

### 2.3.3 掺 $\text{Tm}^{3+}$ 的 ZBLANP 玻璃

2000 年 10 月, Hoyt 等人首次实现了掺  $\text{Tm}^{3+}$  的 ZBLANP 玻璃的反斯托克斯荧光制冷<sup>[9]</sup>。在实验中, 采用 Nd:YAG 激光泵浦的光学参量振荡产生可调谐激光, 用于激发掺 1 wt%  $\text{Tm}^{3+}$ :ZBLANP 材料(激光制冷工作能级为  $^3\text{H}_6 - ^3\text{H}_4$ ), 产生波长为 1.82  $\mu\text{m}$  的荧光辐射。当入射光功率为 3 W, 泵浦波长为 1.9  $\mu\text{m}$  时, 一次通过  $\text{Tm}^{3+}$ :ZBLANP 玻璃获得了 1.2 K 的温降。实验发现: 当泵浦波长在 1.82  $\mu\text{m}$  到 1.97  $\mu\text{m}$  之间均可实现材料的激光冷却, 且  $\text{Tm}^{3+}$ :ZBLANP 的制冷效率要比  $\text{Yb}^{3+}$ :ZBLANP 的制冷效率高出 2 倍; 2003 年 5 月, 他们对实验做了一些改进, 让泵浦激光多次通过样品材料实现了 19 K 的降温<sup>[10]</sup>。制冷样品被放在两块绝缘的高反射镜( $R = 99.9\%$ )之间, 泵浦光从左边平面镜的一个小孔入射, 经过两块反射镜间的多次反射实现了样品的多次吸收, 并采用 Mach-Zehnder 干涉仪测量样品的温度变化。

### 2.3.4 掺 $\text{YbF}_3$ 的 CNBZN 玻璃和 BIG 玻璃

2000 年 8 月, Fernandez 等人在常温到 77 K 范围内实现了掺 1 mol%  $\text{YbF}_3$  的 CNBZN 和 BIG 的激光冷却<sup>[11]</sup>。实验采用可调谐的钛宝石激光器(920~1040 nm)作为泵浦光源, 并分别利用光热偏转技术和荧光光谱技术测量上述两种材料的温度变化。实验结果表明: 在 300 K 下, 采用光热偏转技术和荧光光谱技术测得 CNBZN 的制冷效率分别为 2% 和 3%, BIG 的制冷效率分别为 0.6% 和 1%。此外, 他们还从理论和实验上研究了制冷效率与温度的依赖关系, 并发现当 CNBZN 的温度降到 77 K 时, 其制冷效率将下降 20%。

### 2.3.5 掺 $\text{Yb}^{3+}$ 的 $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 晶体

2000 年 9 月, Bowman 等人首先研究了掺杂晶体的激光制冷, 其制冷工作物质为掺  $\text{Yb}^{3+}$  的  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体<sup>[21]</sup>。晶体样品相对于玻璃材料来说具有高横截面和高质量的优点。在实验中, 他们利用波长为 1008 nm 的激光泵浦 3.5% 掺  $\text{Yb}^{3+}$  的  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ , 并采用光热偏转技术测量到了晶体样品的温度变化。实验结果表明掺  $\text{Yb}^{3+}$  的  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  的量子效率可达 98.4%。这表明掺  $\text{Yb}^{3+}$  的  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体是一种比较理想的制冷材料。此外, 该小组还从理论上计算了掺  $\text{Yb}^{3+}$  的  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  晶体的量子效率, 发现掺  $\text{Yb}^{3+}$  的  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  也是一种可用于激光制冷的晶体。上述两种晶体的发现大大促进了辐射平衡激光的研究。

### 2.3.6 掺 Yb<sup>3+</sup> 的 YAG 晶体

2001 年 11 月, Epstein 首先研究了 2.3% 掺 Yb<sup>3+</sup>: YAG 晶体的中反斯托克斯荧光制冷<sup>[22]</sup>, 并利用功率为 1.8 W 和波长为 1030 nm 的激光多次通过晶体实现了相对于室温 8.9 K 的温降。他们发现这种晶体具有高的热传导率和强度, 因而是一种非常诱人的可用于激光冷却的新材料。在实验中, 他们对 YAG 晶体与 ZBLAN 作了比较, 发现在  $T > 150$  K 时, 两种材料制冷效率相当; 而当温度再降低时, Yb<sup>3+</sup>: ZBLAN 制冷效率更高。YAG 晶体的优点在于工艺上容易制作, 缺点是高折射率将导致荧光的再吸收, 从而导致无辐射跃迁几率的增大。此外, 该小组利用波长为 1050 nm 的激光还观测到了 5% 掺 Yb<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 晶体的 1 K 降温。

### 2.3.7 掺 Yb<sup>3+</sup> 的 KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> 晶体

2002 年 9 月, Mendioroz 等人首先研究了掺杂 Yb<sup>3+</sup>: KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> 晶体的激光冷却, 并利用光热偏转技术观测到了激光制冷现象<sup>[15]</sup>。该材料的掺杂浓度为  $5 \times 10^{19}$  离子/cm<sup>3</sup>, 室温下制冷效率达 0.2%。KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> 材料具有可防潮、可与稀土离子结合和高化学稳定性等优点。实验发现该材料的辐射荧光波长为 986.5 nm, 最佳的泵浦波长为 1010 nm。

### 2.3.8 GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 量子阱材料

半导体材料激光制冷的基本原理稍有不同: 首先入射泵浦光子与半导体材料相互作用产生冷的自由载流子, 然后在皮秒时间内自由电子与空穴通过声子散射吸收材料晶格内部的热量, 这样冷的自由载流子就转变为热的自由载流子, 最后热的载流子通过再结合形成能量更高的光子放出, 这就实现了半导体材料的激光冷却<sup>[23]</sup>。1997 年, Gauck 等人从理论上分析了 GaAs/GaInP 双层异质结构的外部辐射量子效率, 发现由于受无辐射跃迁几率和俄歇效应的影响, 该材料的量子效率仅能达到 96%。他们推测如果能把该材料的量子效率提高到 97.5%, 则可观察到净的制冷效应<sup>[24]</sup>。1999 年 8 月, Finkeißen 等人在 GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 量子阱材料中首先实现了光学上转换, 从而实现了半导体材料的激光冷却。研究结果表明: 当钛宝石激光的泵浦光强为  $4 \text{ W/cm}^2$  时, 材料温度从 77 K 降到了 70 K, 即相对于起始温度下降了 10%<sup>[8]</sup>。

## 3 固体材料激光冷却实验装置和测量方法

### 3.1 激光冷却的实验系统

#### 3.3.1 泵浦光源

用于激光制冷的最常用的光源有钛宝石激光器和二极管激光器等。一般地, 钛宝石激光器的光束质量要比二极管激光器要高, 因此使用二极管激光器时把光束最大限度地耦合进入光纤则显得尤为重要。此外, 光纤表面杂质也会产生热量, 提高光纤的纯净度对于二极管激光器作为泵浦光源来说更重要。另一方面, 二极管激光器的线宽比钛宝石要大, 这一点对制冷影

响不大, 因为二极管激光器的线宽约为 2 nm, 在 1015 nm 附近, 每 1 nm 对制冷效率影响约为 2%, 这仅在测量误差范围内。由于半导体激光二极管具有体积小、重量轻、能耗小、寿命长、价格低和波长丰富等优点, 使得激光制冷器结构大大简化, 可靠性提高和工作寿命增长, 因而半导体激光光源特别在国防军事、航天航空、空间科学等领域有着十分诱人的、而且非常广阔的应用前景。

### 3.3.2 早期的激光冷却实验方案

1995 年, Epstein 等人首先采用共线光热偏转光谱技术成功观测了掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的 ZBLANP 玻璃材料的激光冷却, 并测量了材料样品的降温<sup>[5]</sup>, 实验装置如图 4 所示。在图 4 中, 钛宝石激光器输出的红外激光(作为泵浦激光)通过斩波器后入射到样品上, 激发样品辐射反斯托克斯荧光, 实现样品的激光制冷。为了检测样品是否被制冷及其降温的大小, 实验中采用另一束反向传播的 He-Ne 激光束(作为探测光束)聚焦在样品的同样区域, 并采用位置灵敏探测器(1D CCD 列阵)测量探测光束的偏转角度。我们知道当泵浦激光引起材料样品加热或冷却时, 样品折射率随温度从泵浦光束中心开始沿径向变化, 形成热透镜。这样当另一束反向传播的探测光束通过样品的同一加热和制冷区域时, 由于样品的热透镜效应, 探测光束将发生偏转。在较小的温度范围内, 样品折射率随温度线性变化, 探测光束的偏转角度正比于入射到样品的冷却(加热)功率。因此, 共线光热偏转光谱技术是分析小范围内样品温度变化(比如用激光泵浦大的样品时)的一种有效方法。

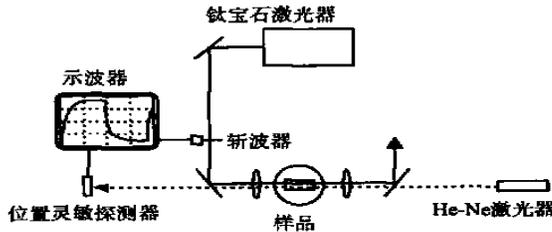


图 4 早期的激光冷却实验装置: 光热偏转光谱技术

### 3.3.3 真空室中样品的激光冷却装置

为了减少样品与周围环境的热交换, 可将样品放入真空室中进行激光冷却的实验研究, 典型的实验装置如图 5 所示<sup>[25]</sup>。在实验中, 通常真空室的气压抽到  $10^{-5}$  Torr, 样品光纤由两根交叉的硅光纤支撑。激光束经透镜耦合后进入光纤激发样品, 几分钟后旋转由电动机控制的光闸, 以挡住入射激光束。由于此时入射激光不再与样品作用, 使得与样品光纤表面接触的微热电偶在测量时不会受到泵浦光和样品荧光的影响, 从而可用微热电偶产生的热电动势来精确地标定样品温度。

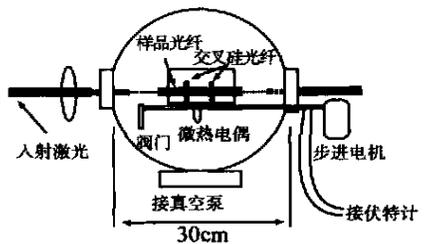


图 5 真空室中固体材料激光冷却的实验装置

### 3.2 各种温度测量方法

(1) 光热偏转光谱技术: 其光谱测量原理可简述如下, 假设材料的折射率随温度的升高而减小, 当泵浦光加热样品时, 形成一发散透镜, 探测光束偏离泵浦光束; 而当样品温度降低时, 探测光束向泵浦光束偏转, 形成一个会聚透镜。通过对泵浦光束进行斩波调制后, 可观察到探测光束的偏转情况, 从而判断样品是被加热还是被冷却。因此, 利用材料折射率随温度变化而导致的光束偏转情况可定性地判断材料是否被冷却。实验中将示波器接到位置灵敏探测器上, 可以同步地探测到偏转信号强度<sup>[26]</sup>。

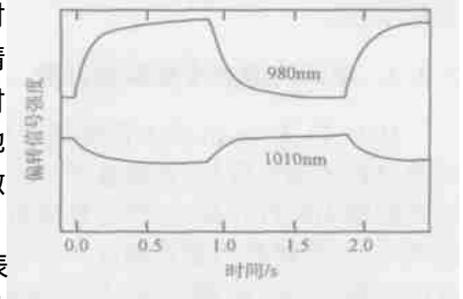


图 6 典型的光热偏转光谱信号

图 6 是光热偏转光谱测量的典型实验结果, 分别表示样品在 980 nm 和 1010 nm 激光激发下观察到的两个波形相差 180 度的偏转信号。其中 980 nm 曲线表示在 980 nm 激光激发下, 由于样品加热效应观测到的探测光束偏转信号; 而 1010 nm 曲线表示在 1010 nm 激光激发下, 因样品制冷效应观测到的探测光束反向偏转信号。

(2) 荧光光谱法: 通常荧光光谱法可分为两种方法: 第一种方法是首先利用 Peliter 制冷器对样品进行冷却, 并测量不同温度下某一特定波长处的荧光强度, 得到一条样品温度与特定波长处荧光强度的定标曲线; 然后对样品进行激光冷却, 测得样品激光冷却时的荧光强度, 从而根据定标曲线推算出样品温度<sup>[25]</sup>。例如: 对于 ZBLAN 光纤材料, 先测量不同温度下样品材料在 950 nm 处的荧光强度, 得到温度与荧光强度的关系曲线 (即定标曲线), 如图 7 所示; 在样品激光冷却实验时通过测量到的 950 nm 处的荧光强度, 根据图 7 所示的定标曲线即可推算出样品制冷后的温度。实验时选用 950 nm 处的荧光探测是因为 ZBLAN 光纤材料在该波长处荧光最强, 因此可以获得较高的分辨率。

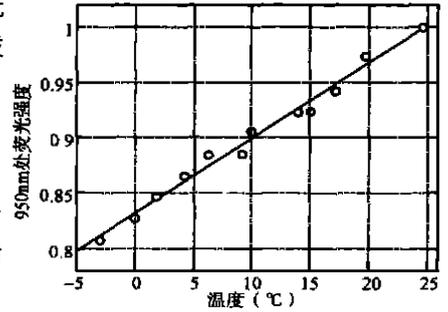


图 7 950 nm 处荧光强度与材料温度的关系曲线(定标曲线)

另外一种方法是通过不同温度下荧光光谱的比较推出温度的变化<sup>[27,28]</sup>, 不妨称之为荧光光谱比较法。图 8 (a) 为 CNBZn 材料在低光强和高光强下激发的荧光光谱, 其中低光强的信号用作参考信号, 高光强时的信号表示样品的制冷效果。图 8 (b) 为两种情况下荧光光谱线的差异。从图 8 (a) 可以看出高光强激发时长波处荧光强度增加, 这说明激光冷却的存在, 图 8 (b) 中的阴影区域正好反映了激光冷却的结果。因此, 该方法测量温度的原理可简述如下: 由于处于基态和激发态能级的布局数在温度  $T$  时满足玻尔兹曼分布, 故荧光光谱

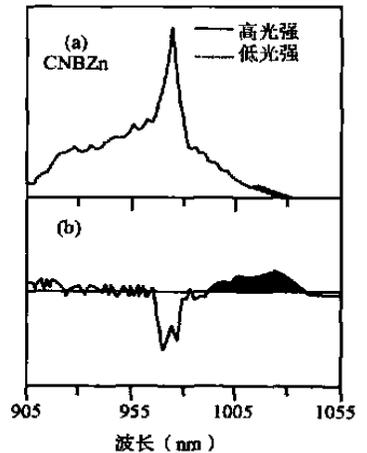


图 8 荧光光谱比较法的典型实验结果

由于处于基态和激发态能级的布局数在温度  $T$  时满足玻尔兹曼分布, 故荧光光谱

的强度分布与样品温度有如下的依赖关系:

$$I = A \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (3)$$

因此, 样品材料辐射的荧光光谱形状也可用于样品温度的测量。

(3) 微热电偶测量法: 该方法是利用微热电偶与制冷材料的直接接触来探测温度的。与上述介绍的荧光测量法相比, 微热电偶法测量的是光纤表面的温度, 而不是测量的样品内部温度。由于光纤表面比直接制冷的光纤中心区域更接近于外部环境, 光纤表面的冷却将可证实整个光纤的冷却。

为了保证热电偶具有较高的机械稳定性和良好的传热性, 微热电偶必须远离激光或荧光辐射。因此, 只有在激光关掉后才能采用微热电偶进行温度测量, 在实验中通常利用放置与热电偶共线的光闸来控制。为了在不损坏热电偶的情况下, 使热电偶与光纤可重复接触, 热电偶和光闸固定在一个由步进马达控制的可转动轴上。光纤放在适当的位置, 仔细转动热电偶使二者接触良好, 该位置由计算机控制与记录。然后, 转动热电偶使二者分离, 并在真空室抽真空和激光对准光纤之前避免任何可能的激光照射。测量温度时计算机再通过步进马达使热电偶回到最佳位置, 实验装置如图 5 所示。

在实验中, 首先在不同温度下作出一条样品温度与微热电偶产生热电动势间的定标曲线, 然后在激光冷却实验时通过读取热电动势的变化来确定温度的变化<sup>[29]</sup>。图 9 是测量  $\text{Yb}^{3+}$ : ZBLAN 光纤温度时得到的热电动势随时间变化的曲线。该曲线反映的是微热电偶与冷却光纤分开时逐渐达到周围环境温度的过程。实验前定标得到微热电偶的灵敏度为  $-0.05 \text{ mV/K}^{-1}$ , 因此可以很容易从 9 图中读出温度的变化。

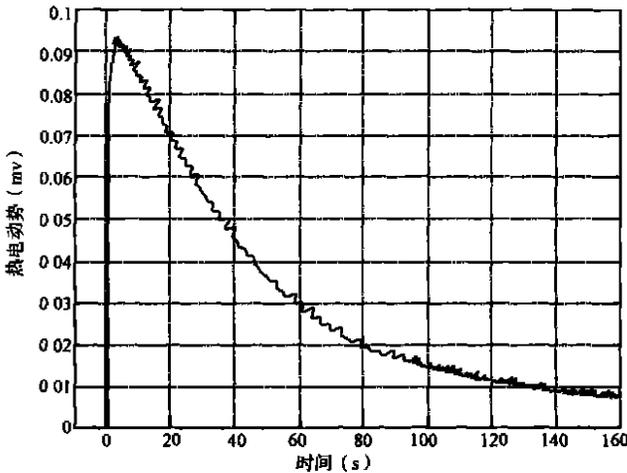


图 9 微热电偶测量法的实验结果

(4) Mach-Zehnder 干涉仪测量法: 2003 年, Hoyt 等人首先采用 Mach-Zehnder 外差干涉仪测量了激光制冷  $\text{Tm}^{3+}$ : ZBLANP 材料的温度, 实验装置如图 10 所示<sup>[8]</sup>。图 10 中的 OPO 激光束用于泵浦掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的 ZBLANP 玻璃, 以实现材料的激光冷却; He-Ne 激光束通过声光调制器 (AOM) 分成二束, 其中一束通过样品, 另一束不通过样品, 构成一台 Mach-Zehnder 干涉仪, 并采用外差探测技术测量样品的温度变化。其测量原理为: 设通过样品和未通过样品的

两束光的光程差为  $\delta = nL - L$ ,  $L$  为样品长度。显然, 当样品的温度改变时, 样品的长度和折射率也将被改变, 故由光程差方程两边对  $T$  求导得到:

$$\frac{d\delta}{dT} = L \left[ \frac{dn}{dT} + \beta(n-1) \right] \quad (4)$$

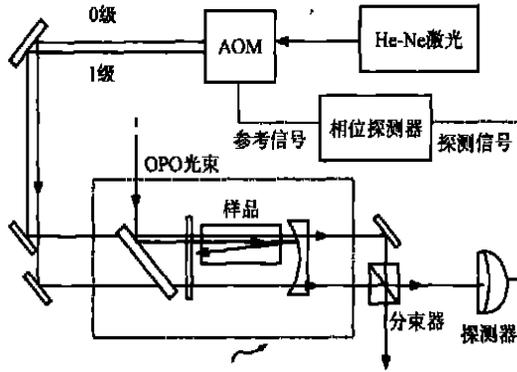


图 10 Mach-Zehnder 外差干涉仪测量法的实验装置

式中  $\beta = (1/L)dL/dT$  为材料的热膨胀系数。如果在实验中已测得  $T_m^{3+}$ :ZBLANP 的热膨胀系数  $\beta = -6.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} \pm 0.8$ , 则利用 Mach-Zehnder 干涉仪的外差探测技术即可获得温度的测量。实验结果表明此方法可用于测量比较大的温差<sup>[10]</sup>。

此外, 除了上述温度测量方法外, 还有热电偶法和热照相机法等。热照相机是通过探测物体的红外辐射来确定温度的, 一般情况下温度高的物体照片较亮, 温度低的物体照片较暗。热电偶的工作原理与微热电偶类似, 其电极由两根不同导体材质组成, 当测量端与参比端存在温差时, 就会产生热电动势, 工作仪表便显示出热电动势所对应的温度值。

(5) 各种探测方法的比较: 综上所述, 用于固体材料激光冷却温度的测量方法虽有光热偏转法、荧光光谱法、Mach-Zehnder 干涉仪测量法、微热电偶法和热照相机法等六种, 但其温度测量分辨率及其应用场合是不同的。现将它们的分辨率及其优缺点比较如下:

表 1 各种探测方法的分辨率及其优缺点<sup>[30]</sup>

探测方法	分辨率	优缺点
光热偏转法		定性判断温度的升降
荧光光谱法	1 K	需要定标以及荧光光谱间的比较
热电偶法	0.2 K	热容大, 不能测量光纤样品
微热电偶法	0.1 ~ 0.2 K	高灵敏, 可用于光纤样品的测量
热照相机法	0.1 K	空间分辨率较低, 不能测量光纤
Mach-Zehnder 干涉测量法	~ 1 K	适用于测量较大的温差

在激光冷却实验中, 原则上我们可以根据上述各种测量方法的分辨率及其优缺点来选择合适的方法测量制冷样品的温度。然而, 在实验中还需要注意的是入射光强的改变也会影响温度测量方法的选择。例如: 当入射光强减小时, 荧光光强也将随之减小, 其信噪比减小, 不利于荧光光谱法的测量, 但此时微热电偶法却显示出了它的高灵敏度。因此, 二极管激光器与微热电偶的配合使用将可能使固态激光制冷器成为现实。

## 4 固体光学制冷器的设计以及激光制冷的应用

### 4.1 新型固体光学制冷器的设计

1999年12月, Edwards等人提出了一种新颖的荧光制冷器方案<sup>[31]</sup>, 如图11所示。他们设计的制冷器是由一个可吸收辐射荧光的低热辐射涂层、制冷物质、反射镜、真空室和冷指等构成。泵浦光由制冷器一侧镜面上的小孔射入制冷介质, 然后在两块反射镜形成的腔内来回振荡, 以保证制冷材料对泵浦光的多次吸收, 制冷器内壁覆盖一层涂层, 该涂层具有很低的热辐射率, 它可以吸收制冷时产生的荧光。最上面的圆柱形导体称为冷指, 我们可以把需要制冷的物体(即热负载)置于冷指, 从而使得热负载获得制冷。



图11 新颖的固体荧光制冷器方案

该制冷器采用功率为1.6 W、波长为1030 nm的二极管激光实现了 $\text{Yb}^{3+}:\text{ZBLAN}$ 材料相对于室温48 K的降温。该系统把入射光功率转化为制冷功率的效率可达1.5%, 这比早期激光制冷器的效率(0.05%)提高了30倍, 从而使得基于 $\text{Yb}^{3+}:\text{ZBLAN}$ 光学制冷器的实际应用成为可能。

### 4.2 反斯托克斯冷却的一种新应用

2003年5月, Mungan在反斯托克斯荧光制冷的基础上提出了辐射平衡激光的概念<sup>[32]</sup>。对于传统激光, 泵浦光子和激光输出光子之间存在一个斯托克斯能量移动, 这就导致了发热, 从而导致光束质量变差以及激活材料结构上和化学上的变化, 这些热效应限制了激光输出能量的提高。如果能够设法利用反斯托克斯荧光冷却来平衡斯托克斯加热, 则无热激光的产生将成为可能。其基本原理如图12所示, 荧光辐射带走的热量与受激辐射形成激光产生的热量相互抵消。要实现上述辐射平衡激光过程, 材料的能级必须满足关系:  $\lambda_f < \lambda_p < \lambda_s$ , 这里 $\lambda_f$ ,  $\lambda_p$ 和 $\lambda_s$ 分别为荧光辐射波长、泵浦激光波长和输出激光波长。

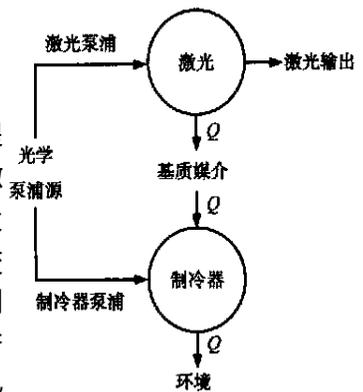


图12 无热激光产生的基本原理

## 5 总结和展望

综上所述, 反斯托克斯荧光冷却与传统的Peltier冷却相比, 虽然其制冷效率低一点, 但热损失比较小, 尤其当温度约为70 K时, 反斯托克斯荧光冷却效率却较高, 所以反斯托克斯荧光冷却可用于低温冷却<sup>[33]</sup>。目前人们利用该制冷技术可以得到比家用冰箱还要低的温度, 该项技术具有全固体、全光学, 构成的激光制冷器具有体积小、重量轻、无振动、无电磁辐射干扰、无

污染、无噪声和无静电场或无静磁场影响等的优点,在电脑芯片制冷、光电探测器制冷、传感器制冷、遥感探测器制冷<sup>[34]</sup>、光电子器件制冷、集成电路制冷和光通信中的集成光学器件制冷以及光信息的低温存储与计算、集成光学与光通信、微电子工业、国防军事工业、航天航空工业、计算机技术与工业、空间科学与技术以及生物医学等具有特殊要求的领域中有十分诱人的、而且非常广阔的应用前景。

但另一方面,把荧光制冷技术推向实用还需要一段时间,激光制冷效率在室温下仅有2%,增加泵浦波长在一定程度可以提高制冷效率,但随着波长的增加,制冷工作物质对泵浦光的吸收也将迅速下降。为了解决这一问题,人们可通过增加光程来增加制冷介质对泵浦光的吸收。通常制冷材料可加工为光纤状介质,使荧光从光纤表面射出,减少荧光再吸收的几率。另外也可采用 F-P 腔结构,将制冷介质置于腔内,这样可使泵浦光在腔内往返传输,从而提高泵浦光的吸收。

近年来,随着荧光制冷材料的进一步研制<sup>[35-41]</sup>和半导体激光器的不断发展,反斯托克斯荧光制冷技术取得了快速的发展。通常  $\text{Yb}^{3+}:\text{ZBLANP}$ 、 $\text{Tm}^{3+}:\text{ZBLANP}$  和  $\text{Dy}^{3+}:\text{LaBr}_3$  都是很好的组合材料;另一方面半导体激光器的发展提供了高效率的泵浦源,也提供了更加丰富的泵浦波长。然而,影响反斯托克斯荧光制冷的因素还有很多,如材料的形状和纯度、最佳泵浦波长和泵浦光与光纤的耦合程度等。此外,未来荧光制冷技术的研究还需要解决如下几个问题:(1) 高效新颖制冷材料的研制与开发,如  $\text{Tm}^{3+}:\text{ZBLANP}$ 、掺杂晶体和半导体材料等的研究;(2) 激光二极管光束质量的提高,这对荧光制冷器的研制尤为重要;(3) 泵浦光的多次吸收、出射荧光辐射的再利用等。若能把出射的荧光下转换再利用,这样可以大大提高制冷效率,最终可能达到卡诺极限。毫无疑问,若能在上述三个方面有所突破,则反斯托克斯荧光制冷技术的实用化及其应用前景将会更快、更美好。

### 参考文献

- [1] Pringsheim P Z. Phys, 1929, 57(8): 739-747.
- [2] Vavilov S. J. Phys. (Moscow), 1945, 9(1): 68-71.
- [3] Vavilov S. J. Phys. (Moscow), 1946, 10(4): 499-502.
- [4] Landau L. J. Phys. (Moscow), 1946, 10(4): 503-506.
- [5] Epstein I, Buchwald M I, Edwards B C, et al. Nature, 1995, 377(12): 500-502.
- [6] Mungan C E, Buchwald M I, Edwards B C, et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 78(6): 1030-1033.
- [7] Gosnell T R. Opt. Lett., 1999, 24(15): 1041-1043.
- [8] Finkeßen E, Potemski M, Wyder P, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(9): 1258-1260.
- [9] Hoyt C W, Sheik-Bahae M, Epstein R I, et al. Phys. Rev. Lett., 2000, 85(17): 3600-3603.
- [10] Hoyt C W, Hasselbeck M P, Sheik-Bahae M, et al. J. Opt. Soc. Am. B, 2003, 20(5): 1066-1074.
- [11] Fernandez J, Mendioroz A, Garcia A J, et al. Phys. Rev. B, 2000, 62(5): 3213-3217.
- [12] 秦伟平. 物理学进展, 2000, 20(2): 93-167.
- [13] Murtagh M T, Sigel Jr G H, Fajardo J C, et al. J. Non-Cryst. Solids, 1999 (253): 50-57.
- [14] 衣永青, 宁鼎, 荆光明. 光纤光缆, 2003 (2): 36-38.
- [15] Mendioroz A, Fernandez J, Voda M, et al. Opt. Lett, 2002, 27(17): 1525-1527.
- [16] 董俊, 邓佩珍, 徐军等. 人工晶体学报, 1999, 28(2): 140-144.
- [17] 黄柏标, 刘士文, 任红文等. 固体电子学研究与进展, 1991, 11(3): 230-234.
- [18] Lamouche G, Lavallard P, Suris R, et al. J. Appl. Phys. 1998, 84(1): 509-516.

- [ 19] Luo X, Eisaman M D, Gosnell T R. *Opt. Lett.*, 1998, 23(8): 639-641.
- [ 20] Rayner A, Friese M E J, Truscott A G, et al. *J. Mod. Opt.*, 2001, 48(1): 103-114.
- [ 21] Bowman S R, Mungan C E. *Appl. Phys. B*, 2000, 71: 807-811.
- [ 22] Epstein R I, Brown J J, Edwards B C, et al. *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(9): 4815-4819.
- [ 23] Rivlin L A, Zadernovsky A A. *Opt. Comm.*, 1997, 139: 219-222.
- [ 24] Gauck H, Gfroerer T H, Renn M J, et al. *Appl. Phys. A*, 1997, 64(2): 143-147.
- [ 25] Rayner A, "Laser cooling of solid", Ph. D dissertation, University of Queensland Australia, 2002: 1-167.
- [ 26] 秦伟平, 张家骅, 黄世华. *物理*, 1998, 27(6): 323-328.
- [ 27] Fernandez J, Mendioroz A, Gracia A J, et al. *Opt. Mater*, 2001(16): 173-179.
- [ 28] Fernandez J, Mendioroz A, Gracia A J, et al. *J. Alloys Compounds*, 2001(323-324): 239-244.
- [ 29] Rayner A, Heckenberg H R, Rubinsztein\_dunlop H. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2003, 20(5): 1037-1053.
- [ 30] Rayner A, Hisch M, Heckenberg N R, et al. *Appl. Opt.*, 2001, 40(30): 5423-5429.
- [ 31] Edwards B C, Anderson J E, Epstein R I, et al. *J. Appl. Phys.*, 1999, 86(11): 6489-6493.
- [ 32] Mungan C E. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2003, 20(5): 1075-1082.
- [ 33] Frey R, Micheron F, Pocholle J P. *J. Appl. Phys.*, 2000, 87(9): 4489-4498.
- [ 34] 房晖, 吴云龙, 熊玉峰等. *量子电子学报*, 2004, 21(4): 411-414.
- [ 35] Maciel G S, Messaddeq Y, Aegerter M A, et al. *Phys. Rev. B.*, 1997, 55(10): 6335-6342.
- [ 36] Lozano B W, Aciole L H, Messaddeq Y, et al. *J. Appl. Phys.*, 1998, 84(4): 2263-2267.
- [ 37] Falcao\_Filho E L, de Araujo C B, Messaddeq Y. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(6): 3065-3070.
- [ 38] Kishimoto S, Hirao K. *J. Appl. Phys.*, 1996, 80(4): 1965-1969.
- [ 39] Rakov N, Maciel G S, Messaddeq Y, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(3): 1272-1276.
- [ 40] Menezes L de S, Maciel G S, Messaddeq Y, et al. *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(9): 4498-4501.
- [ 41] Lezama. A. *Phys. Rev. B*, 2000, 34(12): 8850-8856.

## EXPERIMENTAL STUDIES ON LASER COOLING OF SOLID MATERIALS AND THEIR RECENT PROGRESSES

JIA You\_hua, YIN Jian\_ping

*(Key Laboratory for Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy*

*Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062)*

**Abstract:** In recent years, the laser cooling technique of solid materials based on the anti-Stokes fluorescent cooling has obtained fast progress. In this paper, the basic principle on laser cooling of solid and its technique are first briefly introduced. Second, all sorts of new cooling materials, schemes and results and their recent experimental progresses are reviewed in some detail. Finally, the applied prospect on laser cooling of solid materials and its future developmental directions are briefly discussed and looked ahead.

**Key words:** laser cooling; anti-stokes fluorescence cooling; radiation\_balanced laser; solid material