

KBBF 族非线性光学晶体的发现及其 深紫外谐波输出能力

陈创天¹ 姚文娇^{1,2}

(¹ 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 回顾了 20 世纪 90 年代, 面对 200 nm 壁垒的科学难题, KBBF 族非线性光学晶体的发现过程, 系统阐述了该晶体的线性和非线性光学性质, 详细介绍了其深紫外谐波输出能力的最新研究成果。

关键词 非线性光学晶体; 硼酸盐; KBBF 族; 深紫外谐波输出

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0900108

Discovery of KBBF Family Crystals and Capability of Deep-Ultraviolet Harmonic Generation

Chen Chuangtian¹ Yao Wenjiao^{1,2}

(¹ *Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(² *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract The paper first describes how to discover KBBF family crystals, which have broken 200 nm wall, on the basis of molecular engineering design approach. The linear and nonlinear optical properties of KBBF crystal are systematically stated. The capability of the crystal for producing deep-ultraviolet harmonic generation is introduced.

Key words nonlinear optical crystal; borates; KBBF family; deep-ultraviolet harmonic generation

OCIS codes 190.4400; 160.2100; 160.4330

1 引 言

自 20 世纪 90 年代以来, 可见、近紫外光谱区全固态激光光源已基本解决, 但在波长短于 200 nm 的深紫外波段, 仍缺乏全固态激光光源, 而 193 nm 光刻技术、微纳米精细加工工业、超高能量分辨率光电子能谱仪和光电子发射显微镜等先进技术和现代化仪器的发展与应用迫切需要深紫外相干光源。

准分子激光技术能够提供 193 和 157 nm 等个别单一波长的相干光输出, 但其光束质量差, 操作不便, 且无法实现光源的连续可调。同步辐射虽然可获得波长范围很宽的光源, 但其线宽相对较大, 且设备复杂, 从而使其应用面受到很大限制。相比之下, 全固态激光器具有体积小、使用方便、使用寿命长、

光束质量好和线宽窄等优点, 是其他深紫外光源所无法取代的。由于通过非线性光学晶体多次倍频是获得深紫外激光光源最有效的手段, 因此, 探索深紫外非线性光学晶体, 打破 200 nm 壁垒就成为当时的研究热点, 也成为本课题组的研究课题。本文将介绍本课题组在探索深紫外非线性光学晶体上取得的成果。

2 KBBF 族晶体的发现历程

在晶体材料领域, BBO、BO 晶体是我国首次研制成功推向国际, 并在国际上实现广泛应用的两种晶体, 为我国赢得了“中国牌晶体”的美誉。然而这两种晶体由于基本结构的原因, 不能使用直接倍频

收稿日期: 2011-07-25; **收到修改稿日期**: 2011-08-01

作者简介: 陈创天(1937—), 男, 晶体材料学家。1990 年当选为第三世界科学院院士, 2003 年当选为中国科学院院士。长期从事新型非线性光学晶体材料的探索研究。领导的研究组曾先后发现具有重要应用价值的 BBO、LBO、KBBF 等非线性光学晶体。1987 年度获第三世界科学院化学奖, 1990 年获激光集锦(Laser Focus World)杂志颁发的工业技术成就奖, 1991 年度获国家发明一等奖, 2007 年度获求是基金会颁发的求是杰出科技成就集体奖等荣誉。E-mail: cct@cl.cryo.ac.cn

的方法产生深紫外(波长短于 200 nm)谐波光输出。计算表明, BBO 晶体的基本结构单元(B_3O_6)³⁻ 平面基团由于受到环内 π 轨道的影响, 其能隙仅为 6.56 eV (图 1), 晶体的紫外截止边只能达到 185 nm^[1], 因此, 以 (B_3O_6)³⁻ 基团为基本结构单元的硼酸盐无法实现深紫外倍频光输出。LBO 晶体的基本结构单元为 (B_3O_7)⁵⁻ 基团, 其四配位的硼原子部分破坏了 (B_3O_6)³⁻ 基团的共轭 π 轨道, 使得能隙达到 8.16 eV (图 2) (对应光波波长为 152 nm); 然而由于 (B_3O_7)⁵⁻ 基团在空间形成一个 (B_3O_5)_n→∞ 的无穷链, 与 Z 轴方向的夹角几乎成 45° (图 3), 从而使该晶体的双折射率只有 0.04~0.05^[1]。

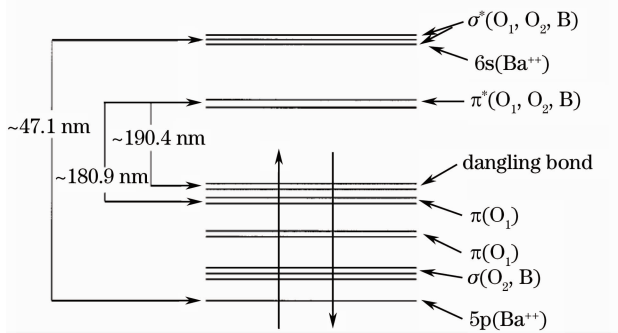


图 1 (B_3O_6)³⁻ 基团的电子能级结构

Fig. 1 Schematic of electronic energy level structure of (B_3O_6)³⁻ group

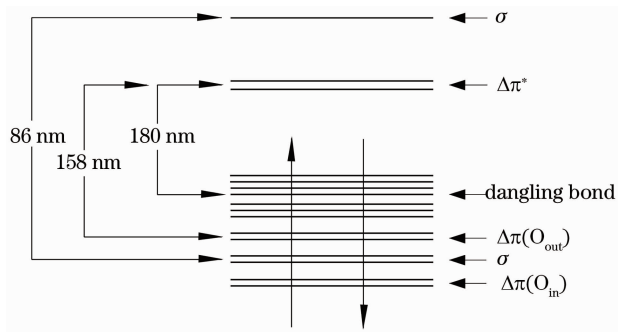


图 2 (B_3O_7)⁵⁻ 基团的电子能级结构

Fig. 2 Schematic of electronic energy level structure of (B_3O_7)⁵⁻ group

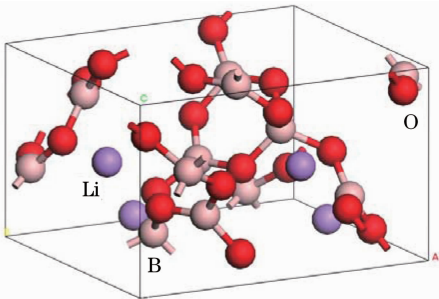


图 3 LBO 单晶结构

Fig. 3 Unit cell structure of LBO

随后, 对 BO_3 基团的研究表明, 因此, 尽管 LBO 晶体的截止边可达到 150 nm 左右, 但是太小的双折射率使其不能用倍频方法实现深紫外谐波光输出, 其同族晶体 CBO(CsB_3O_5) 和 CLBO($CsLiB_6O_{10}$) 亦因同样的原因不能使用直接倍频方法实现深紫外谐波光输出。这些均已由实验证实。

当基团的三个终端氧与其他原子相连, 从而消除了终端氧的悬挂键时, 其能隙可达 8.27 eV (图 4) (对应于 150 nm 光波波长)^[2]。同时, 虽然单个 (BO_3) 基团的微观倍频系数小于 (B_3O_6) 基团和 (B_3O_7) 基团, 但 (BO_3) 基团所占的空间体积小, 因此只要单位体积晶格内 (BO_3) 基团的数量比 (B_3O_6) 基团和 (B_3O_7) 基团的数量多, 该类化合物仍可产生较大的宏观倍频系数。此外, 若 (BO_3) 基团能以平面状态排列, 这种排列方式既有利于产生大的双折射, 又有利于各个基团微观倍频系数的叠加。

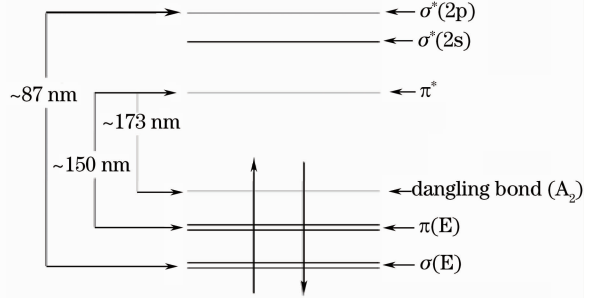


图 4 (BO_3)³⁻ 基团的电子能级结构

Fig. 4 Schematic of electronic energy levels of (BO_3)³⁻ group

总结上述结构规律, 本课题组(在福建物质结构研究所期间)提出了三条探索紫外、深紫外非线性光学晶体的结构要求, 然后, 使用经多年理论和实验积累而建立起的一套非线性光学晶体分子工程设计系统, 如图 5 所示, 开始实施新型深紫外非线性光学晶体探索。首先, 使用基团理论方法, 提出探索非线性光学晶体的三条结构判据, 即: 1) 晶格中 (BO_3) 基团的三个终端氧与其他原子相连以消除终端氧的悬挂键; 2) (BO_3) 基团在晶格中保持平面同向排列以产生大的双折射和宏观倍频系数; 3) 单位体积内 (BO_3) 基团的数目尽可能多。然后在无机化合物结构数据库(ICSD)中, 发现由前苏联科学家 Solov'eva 等^[3] 确定的 KBBF 单晶结构基本满足上述三条结构要求 (图 6)。最后, 通过化合物合成、粉末倍频效应测定、单晶生长以及光学性能测定, 于 1995 年确定 KBBF 晶体是一个有希望的深紫外非线性光学晶体。图 7 显示出当年使用 KBBF 晶体所得到的 184.7 nm 的倍频光输出, 并明确指出该晶体应该能

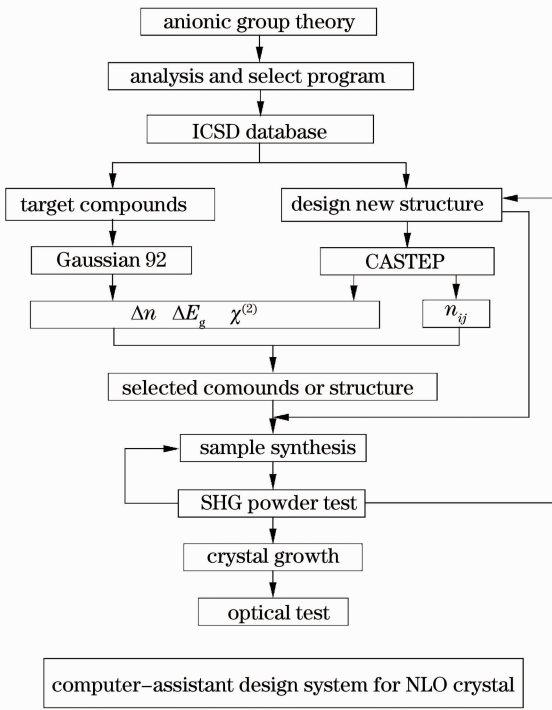


图 5 无机非线性光学晶体材料分子设计方法流程图

Fig. 5 Flow chart of molecular engineering design approach for NLO crystal

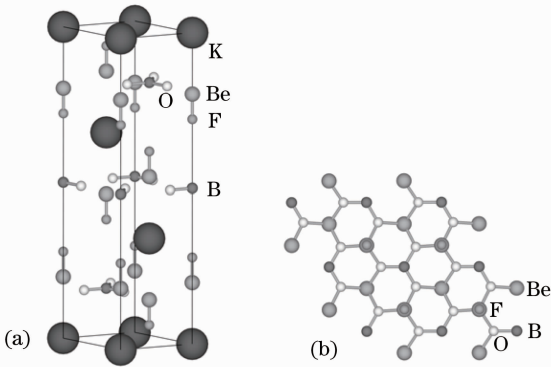


图 6 KBBF 单晶结构

Fig. 6 Unit cell of KBBF

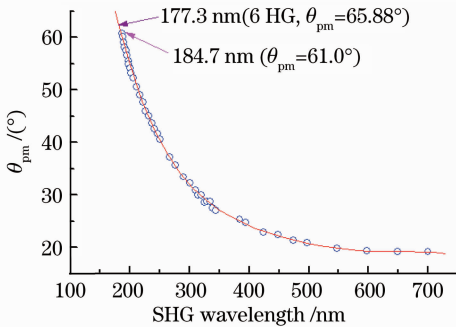


图 7 KBBF 晶体 I 型相位匹配角随基波波长变化曲线

Fig. 7 Type-I SHG phase-matching angle of KBBF versus wavelength

实现 Nd 基激光的六倍频谐波光输出(177.3 nm)。文献[4]在国际上首次报道了通过非线性光学晶体所获得的深紫外倍频光输出。

3 KBBF 晶体的线性、非线性光学特性

KBBF 晶体属于单轴晶系, $R32$ 空间群, $D3(32)$ 点群, 单胞参数为 $a=0.4427(4)$ nm, $c=1.8744(9)$ nm, $Z=3$ 。由图 6(b)可知, KBBF 单胞中 $(Be_2F_2BO_3)$ 沿 ab 平面无限延伸, 构成层状结构; 层间依靠 F^- 离子和 K^+ 离子的弱静电引力相连, 因此晶体生长表现出很强的层状生长习性, 难以沿 Z 方向长厚。KBBF 晶体具有很宽的透光范围, 其紫外截止边为 147 nm(图 8), 红外截止边为 $3.5 \mu m$ (图 9)。尽管 KBBF 单晶难以沿 Z 方向长厚, 而图 10 给出的 KBBF 晶体沿 Z 轴的偏振干涉图说明晶体的光学均匀性很好, 基本保持在 $\delta n \approx 10^{-4}/cm$ 。另外, 图 11 显示的 KBBF 晶体摇摆曲线, 半峰全宽只有 0.007° , 说明 KBBF 单晶的结构非常完整。

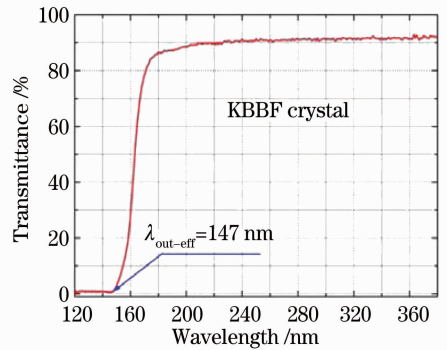


图 8 KBBF 晶体紫外区透射谱图

Fig. 8 Transmittance of KBBF crystal in ultraviolet side

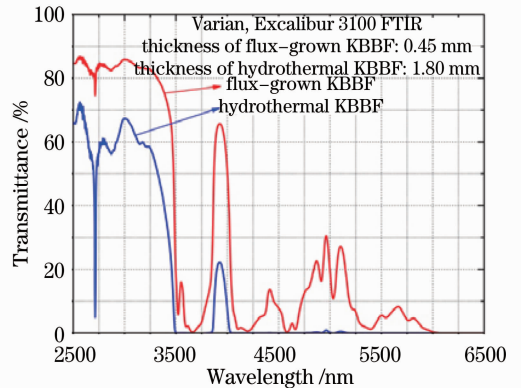


图 9 KBBF 晶体红外区透射谱图

Fig. 9 Transmittance of KBBF crystal in infrared side

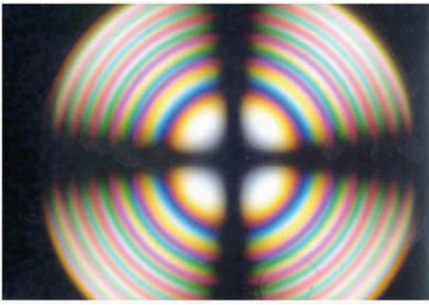


图 10 KBBF 晶体沿 Z 轴干涉图

Fig. 10 Interferogram of KBBF along the Z axis

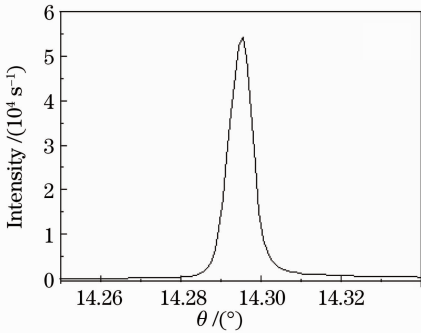


图 11 KBBF 晶体摇摆曲线

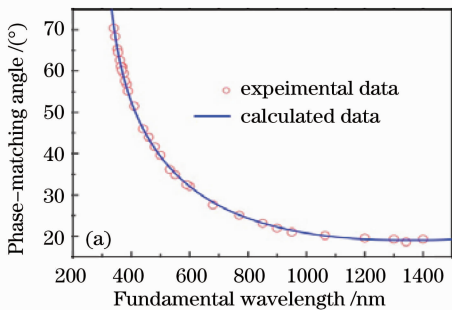
Fig. 11 X-ray rocking curve of KBBF crystal

表 1 KBBF 晶体折射率的实验值和计算值

Table 1 Measured and calculated refractive indices of KBBF crystal

Wavelength /nm	Index of ordinary ray n_o			Index of extraordinary ray n_e		
	Cal.	Exp.	Δ	Cal.	Exp.	Δ
404.7	1.49148	1.4915	0.00002	1.40405	1.4035	-0.00055
435.8	1.48875	1.4887	-0.00005	1.40200	1.4018	-0.0002
491.6	1.48508	1.4851	0.00002	1.39927	1.3993	0.00003
546.1	1.48249	1.4824	-0.00009	1.39738	1.3976	0.00022
578.0	1.48127	1.4811	-0.00017	1.39651	1.3968	0.00029
589.3	1.48088	1.4808	-0.00008	1.39624	1.3966	0.00036
656.2	1.47891	1.4788	-0.00011	1.39489	1.3954	0.00051

KBBF 晶体的相匹配特性首次确定于 1996 年^[5],其中 I 型相匹配角所使用的基波光波长范围为 369.5~1400 nm。随着 KBBF 晶体尺寸的增大、



3.1 色散方程

使用 KBBF 晶体制作成直角棱镜器件(棱镜顶角 30.14°,图 12),测试了其再七个可见光波段的折射率数据,如表 1 所示。在已知的非线性光学晶体中,KBBF 晶体具有紫外波段最宽的相匹配范围。所以,表 1 的数据仍不足以拟合出色散方程。由于 KBBF 晶体的光学均匀性好,其相匹配角可精确测定。因此,有必要联合相匹配角和折射率数据共同确定该晶体的色散方程。

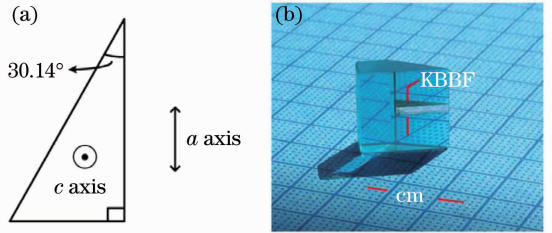


图 12 (a) KBBF 直角棱镜;(b) KBBF-PCD 器件

Fig. 12 (a) Schematic of the right angle prism of KBBF crystal; (b) photo of the sandwiched prism fabricated from a right angle KBBF prism and two glass prisms

光学质量的提高以及棱镜耦合技术的采用,相匹配角的测量范围进一步扩展至 340 nm(基波光)。图 13 给出了基波光在 340~1400 nm 范围内的

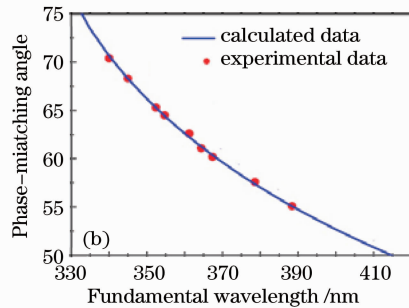


图 13 KBBF I 型相匹配角随基波波长变化曲线。(a)全谱区;(b)深紫外区

Fig. 13 Phase-matching angle versus fundamental wavelength for type-I SHG with KBBF. (a) Whole spectral region; (b) deep-ultraviolet region

KBBF 晶体相匹配曲线。

利用这些数据确定的色散方程为

$$\begin{cases} n_o^2 = 1 + \frac{1.1713\lambda^2}{\lambda^2 - 0.00733} - 0.01022\lambda^2 \\ n_e^2 = 1 + \frac{0.9316\lambda^2}{\lambda^2 - 0.00675} - 0.00169\lambda^2 \end{cases}, \quad (1)$$

式中 λ 单位为 μm 。

由(1)式计算得到四位有效数字的折射率(表1,图14),并计算出相应的相匹配角(图13)。在波长 170~700 nm 范围内,相匹配角的计算值与实验值相差低于 $\pm 0.5^\circ$,而在 369.5~410 nm 波段有四组数据^[5]误差较大,可能原因是当时使用的 KBBF 晶体质量欠佳,导致测得的相匹配角精度不高。图14中实线是由色散方程得到的相匹配曲线,点代表实验值。显然,该色散方程能够准确预测近红外至深紫外波段内的折射率和相匹配角。由图12还可知道,KBBF 晶体能够实现 161.1 nm 的倍频波输出。因此,KBBF 是能够获得最短倍频波长输出的深紫外非线性光学晶体。

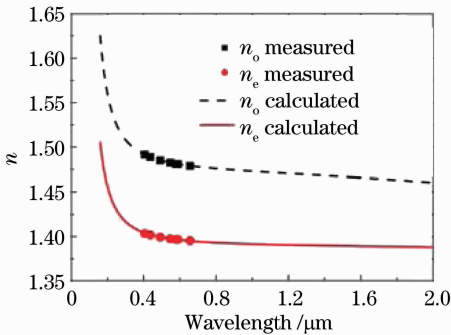


图14 KBBF 晶体折射率色散曲线

Fig. 14 Dispersion curves of the refractive indices for KBBF

3.2 倍频系数的确定

由点群对称性及 IEEE/ANSI 标准^[6]可知,KBBF 晶体具有两个不为零的 d_{ij} 系数,分别为 d_{11} 和 d_{14} 。其倍频系数的矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2)$$

理论和实验结果均表明, d_{14} 非常小。同时,KBBF 有效倍频系数的表达式为

$$\begin{aligned} & d_{11} \cos \theta \cos 3\varphi \quad (\text{type-I}) \\ & d_{11} \cos 2\theta \sin 3\varphi \quad (\text{type-II}) \end{aligned}. \quad (3)$$

由(3)式可知, d_{14} 并不影响有效倍频系数。因此,实验上只需测量 d_{11} 即可。使用 Maker 条纹技术测得 $d_{11} = \pm 0.49 \text{ pm/V}$ ^[5]。然而当时实验所用

的晶体厚度仅为 0.55 mm,不足以保证测试精度。随着晶体生长技术的发展,目前已能得到更大更厚的 KBBF 晶体,例如加工后沿 Z 轴方向 2 mm 的晶体。利用一块 10 mm×10 mm×1.0 mm 的 KBBF 晶体重新测定 d_{11} ,晶体轴安置角度如图15所示。图16显示了该晶体的 Maker 条纹,虚线为由色散方程得到的条纹和包络线,与实验结果吻合较好。

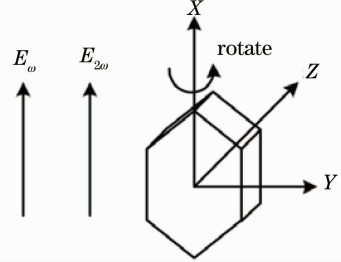


图15 KBBF 晶体样品根据 d_{ij} 系数确定的光轴指向
Fig. 15 Arrangement of the optical axes for the sample to determine the d_{ij} coefficient of KBBF

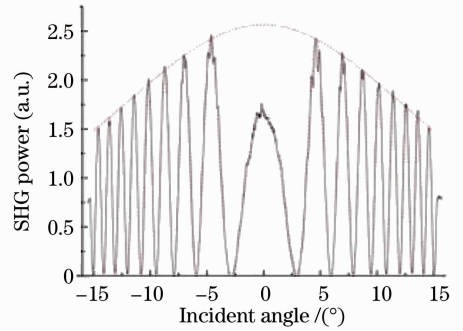


图16 KBBF 晶体 d_{11} 的 Maker 条纹图

Fig. 16 Maker fringes of d_{11} coefficient of KBBF

对比 d_{11} (KBBF) 和 d_{36} (KDP) 的条纹包络线,取 d_{36} (KDP)=0.39 pm/V,可得 $d_{11} = (0.47 \pm 0.01) \text{ pm/V}$,这与从头计算法的计算结果^[7]相近。

3.3 光损伤阈值

与 LBO 类似,KBBF 晶体也具有较宽的带隙和相对较大的热导率[LBO: 3.5 W/mK^[8],KBBF: 约 2.5 W/mK(沿 ab 平面)^[9]],从而使该晶体具有很高的激光损伤阈值。例如,使用 Nd:YAG 激光(1064 nm,80 ps,1 kHz),该晶体的光损伤阈值高达 900 GW/cm² 和 72 J/cm²^[10]。此外,在基波长为 390 nm,脉宽 200 fs,重复频率 1 kHz 的激光辐照下,也初步测得 KBBF 的损伤阈值也达到 60 GW/cm²。

4 KBBF 晶体产生深紫外谐波光的能力

虽然目前已生长出尺寸为 30 mm×20 mm×

3.7 mm(沿 Z 轴方向 3.7 mm)的高质量 KBBF 单晶,然而对于产生深紫外倍频光(小于 200 nm)而言,它们仍不能按照相匹配要求进行切割加工。此外,该晶体极易沿 Z 轴解理,因此沿相匹配方向切割时可能导致晶体解理。为解决该难题,本课题组发明了一种棱镜耦合技术(PCD),其原理如图 17 所示。CaF₂ 与 KBBF 前后表面分别涂覆硅胶和去离子水^[11]或者完全实现光接触^[12]。根据某一特定波长设计棱镜顶角,使得当基波光垂直入射棱镜面时,其在 KBBF 晶体中自动实现相匹配。该技术已经成功实现了 Nd 基激光的六倍频输出和 Ti 宝石激光的四倍频输出。

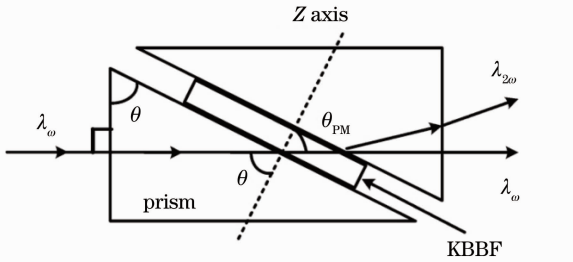


图 17 特种 KBBF 棱镜耦合装置图

Fig. 17 Scheme of a special prism-coupling technique with KBBF

4.1 Nd 基激光的六次谐波产生

使用 KBBF-PCD 器件产生 Nd 基激光的六倍频实验始于 2003 年^[12]。在实验中,基波光采用美国光谱物理公司的 Vanguard Nd:YVO₄ 三倍频锁模激光(波长 355 nm,重复频率 80 MHz,脉宽 10 ps)。为避免空气对深紫外光的强吸收,将整个深紫外系统置于充满氮气的密封舱内。对应于 3.5 W 的基波光产生了最大输出功率为 2.5 mW 的倍频光(177.3 nm),其转换效率仅为 0.1%。近来,由于 KBBF 晶体质量和厚度的改进,对应于脉宽 15 ps、重复频率 80 MHz、功率 3.54 W、波长 355 nm 的基波光实现了 41 mW 的 177.3 nm 倍频光输出,转换率达 0.54%(图 18)^[13]。该实验的前棱镜采用紫外熔融石英,后棱镜采用 CaF₂ 晶体,KBBF 晶体尺寸为 14 mm×6 mm×2.1 mm,根据紫外熔融石英和 KBBF 晶体的折射率差别确定的棱镜顶角为 68.6°。

通过相似的 KBBF-PCD 器件,本课题组同样得到了纳秒脉冲 Nd:YAG 激光的六倍频输出。其中光源采用光量开关 Nd:YVO₄ 三倍频激光(355 nm,最大输出功率 4.2 W,脉宽 49 ns,重复频率 10 kHz),KBBF 晶体厚度 2.02 mm,棱镜顶角同样为 68.6°。实验结果如图 19 所示。六倍频(177.3 nm)最大输出

功率高达 34.7 mW,对应的转换效率为 0.82%。此外,稳定性测试表明,当 KBBF-PCD 器件处于水冷状态时,约 4.2 mW 级别的输出光具有杰出的稳定性(图 20)。

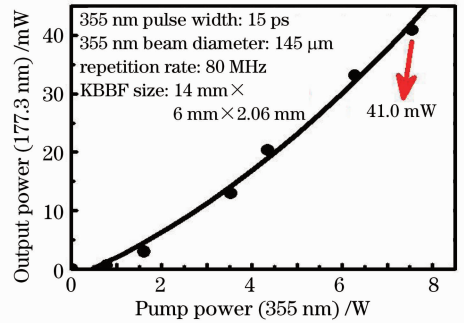


图 18 不同脉宽下 355(177.3 nm)的平均输出功率

Fig. 18 Average output power at 177.3 nm as a function of the average 355 nm input power under different pulse widths

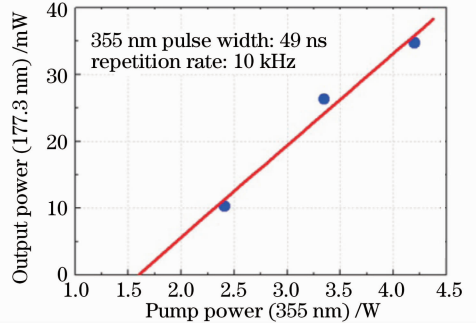


图 19 纳秒脉宽下 177.3 nm 倍频光平均输出功率

Fig. 19 Average output power at 177.3 nm with nanosecond pulse duration

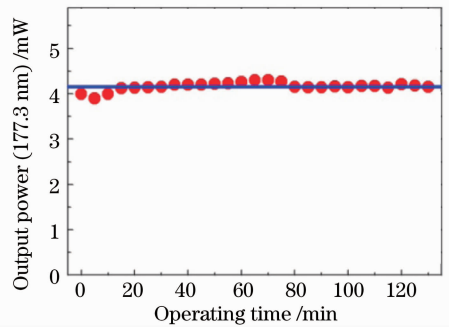


图 20 KBBF 输出 4.2mW 177.3 nm 相干光的稳定性

Fig. 20 Stability test of the coherent light in KBBF at 4.2 mW (177.3 nm)

4.2 Ti 宝石激光的四倍频谐波产生

Ti 宝石激光的四倍频谐波输出实验始于 2001 年^[14]。在实验中,采用飞秒 Ti 宝石激光系统,光源波长 800 nm,脉宽 50 fs,重复频率 1 kHz。使用一块 0.5 mm 厚的 LBO 作为倍频晶体,由 I 类相匹配获得 400 nm 的倍频光;随后使用 KBBF-PCD 器件

(KBBF 尺寸为 $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 0.9\text{ mm}$) 产生四倍频。实验中紫外熔融石英与 KBBF 晶体界面未实现光接触,而是在前后界面分别涂覆硅油和去离子水。图 21 给出了实验所测 200 nm 处的转换效率和输出功率。对应于未经界面折射率修正的 8.5 mW 最高输出功率,400→200 nm 的能量转换效率高达 13%。该实验首次证实了 KBBF-PCD 器件的深紫外谐波光输出能力。如今,使用质量更好、Z 向更厚的 KBBF 晶体,尤其是光接触更优良的棱镜耦合器件,一台商用 Ti 宝石激光器抽运的(光谱物理公司, 130 fs, 1 kHz)从 400→200 nm 的能量转换效率已经提升至 26.1%^[15](图 22)。

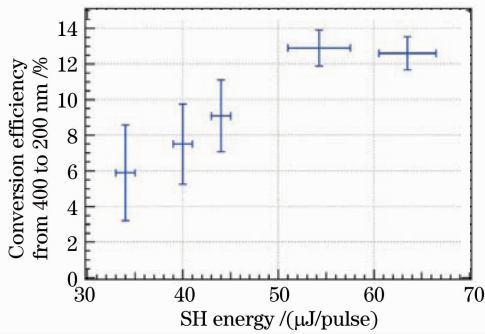


图 21 2001 年 400→200 nm 的转换效率

Fig. 21 Conversion efficiency from 400 to 200 nm in the year 2001

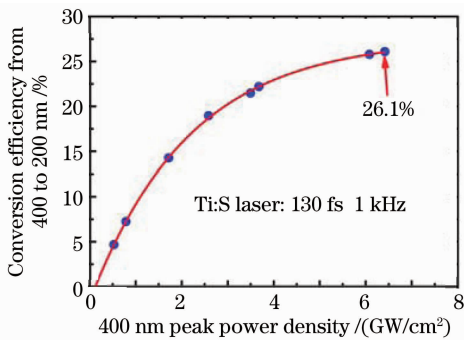


图 22 2008 年 400→200 nm 的转换效率

Fig. 22 Conversion efficiency from 400 to 200 nm in the year 2008

为测试 KBBF-PCD 器件能否获得 200 nm 以下的高平均功率输出,使用一台在 800 nm 输出功率为 8.5 W 的 Ti 宝石激光器,其脉宽 150 ps,重复频率 5 kHz。通过一块 LBO 晶体得到 400 nm 倍频光,再通过晶体尺寸为 $12\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 2.71\text{ mm}$ 的 KBBF-PCD 器件,获得了平均功率 1.2 W 的 200 nm 四倍频相干光^[16](图 23)。400→200 nm 的能量转换率为 15%。在 KBBF-PCD 器件上加入冷却系统后

进行稳定性测试,结果表明在 150 mW 的稳定性优良(图 24)。

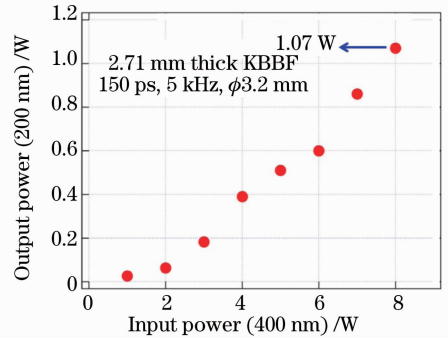


图 23 200 nm 平均输出功率对 400 nm 平均输入功率
Fig. 23 Average output power at 200 nm as a function of the average 400 nm average input power

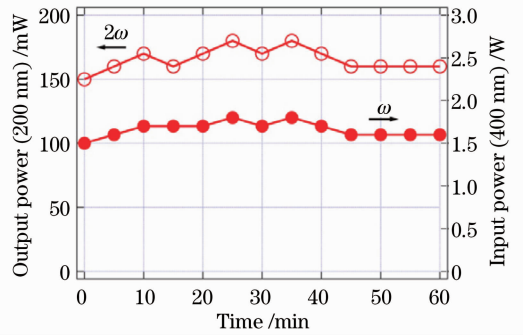


图 24 KBBF 输出 150 mW, 200 nm 相干光的稳定性
Fig. 24 Stability test of the KBBF PCD at 150 mW level, 200 nm

目前,光刻技术中亟需 193 nm 光源,因此课题组尝试了如何产生窄线宽 193.5 nm 激光。采用最大输出功率 5 W、重复频率 1 kHz、脉宽 18 ns 的 Ti 宝石激光器,谱宽 0.055 pm,实现了 50 mW 的 193.5 nm 光输出,如图 25 所示。预计在 193.5 nm 处的谱宽仅为 0.1 pm,这对 193 nm 光刻技术具有重要的应用价值。

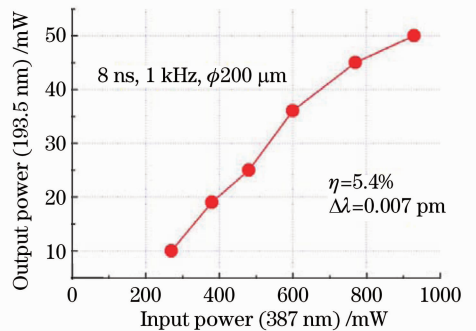


图 25 窄线宽下 193.5 nm 输出功率对基波 387 nm 输入功率

Fig. 25 Output power at 193.5 nm as a function of 387 nm fundamental-wave power with narrow line width

4.3 可调谐 Ti 宝石激光四倍频谐波产生

如前文所述, KBBF 晶体具有很宽的相匹配范围, 尤其是在紫外、深紫外光谱区, 因此利用一个 KBBF-PCD 器件有可能产生可调谐 Ti 宝石激光器在整个波长范围内的四倍频相干光输出。这一猜想在最近得到证实^[17]。实验采用 Coherent Chameleon Ultra II Ti 宝石激光作为基波光(重复频率 80 MHz, 脉宽 150 fs, 调谐范围 680~1080 nm), 先用两块 BBO 晶体将 940~680 nm 的 Ti 宝石激光倍频, 再用得到的倍频光抽运 KBBF-PCD 器件(棱镜顶角 60°, 晶体尺寸 20 mm×6 mm×1.28 mm, 图 26)以实现四倍频相干光输出。图 27 给出了四次和二次谐波输出功率随基波波长的变化曲线。从图 28 中看出, 387→193.5 nm 的输出功率为 102.5 mW, 转换效率 6.5%。对于更接近于紫外截止边的 175 nm 四倍频同样获得了 1.26 mW 的相干光输出, 转换效率为 0.4%(图 29)。这对于能量可调的光电发射能谱仪及其它深紫外能谱仪具有很大的潜在应用价值。

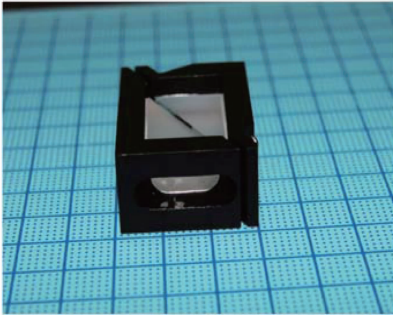


图 26 用于 Ti 宝石激光器全波段四倍频谐波产生的 KBBF-PCD 器件

Fig. 26 KBBF-PCD used to produce tunable 4th harmonic generation of Ti:sapphire laser over the entire fundamental wavelength range

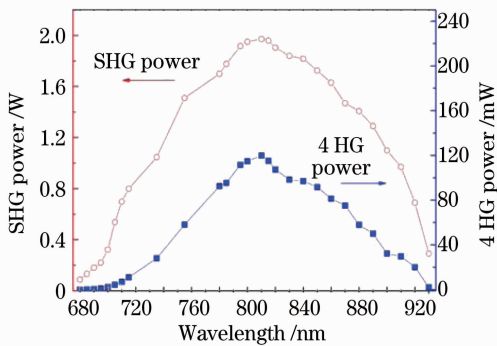


图 27 Ti 宝石激光器二倍频和四倍频的输出功率曲线
Fig. 27 Power output curves of tunable fourth and second harmonic of Ti:sapphire laser as a function of fundamental-wave wavelengths

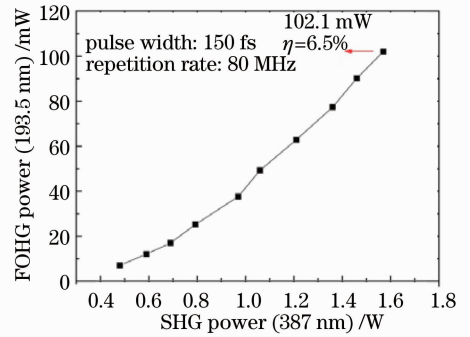


图 28 387→193.5 nm 的转换效率

Fig. 28 Conversion efficiency from 387 to 193.5 nm

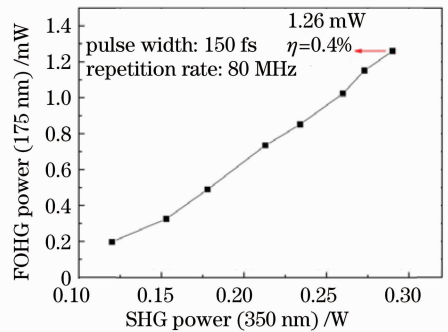


图 29 350→175 nm 的转换效率率

Fig. 29 Conversion efficiency from 350 to 175 nm

5 结 论

在 KBBF 之后, 本课题组又发现了其同族化合物 RBBF^[18]。KBBF 和 RBBF 是至今能通过直接倍频方法实现 200 nm 以下深紫外相干光输出仅有的两种晶体。此外, 其同族化合物 CBBF^[19] 能够实现低至 201 nm 的相匹配。虽然 KBBF 晶体沿 Z 方向生长尚未突破 4 mm 厚度大关, 但是, 利用 KBBF-PCD 器件, 已经可获得瓦级 200 nm 和 34.7 mW 177.3 nm 的相干光, 并获得了从 232.5→170 nm 的 Ti 宝石激光的客可调谐四倍频谐波光输出。这已可应用于大部分实际所需, 如超高能量分辨率光电子能谱仪、深紫外激光光电子显微镜、193 nm 光刻技术等。此外, 随着晶体生长技术的改进, 在得到更大更厚的晶体之后, KBBF 族晶体将可获得深紫外光谱区的更高功率输出和更广泛的应用。

参 考 文 献

- 1 K. C. Wu, C. T. Chen. Absorption edge calculations of inorganic nonlinear optical crystals [J]. *Appl. Phys. A*, 1992, **54**: 209~220
- 2 C. T. Chen, Y. C. Wu, R. K. Li. The relationship between the structural type of anionic group and SHG effect in boron-oxygen compounds [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 1985, **2**(9): 389~392

- 3 L. P. Solov'eva, V. V. Bakakin. Crystal structure of potassium boratofluoroberyllate $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ [J]. *Soviet Physics, Crystallography (Kristallografiya)*, 1970, **15**(N): 802~805
- 4 C. T. Chen, *et al.*. The vacuum ultraviolet phase-match characteristic of nonlinear optical crystal $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(21): 2930~2932
- 5 C. T. Chen, Z. Y. Xu, D. Q. Deng *et al.*. The vacuum ultraviolet phase-matching characteristics of nonlinear optical $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(21): 2930~2932
- 6 D. A. Roberts. Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1992, **28**(10): 2057~2074
- 7 Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen *et al.*. Mechanism for linear and nonlinear optical effects in $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) crystal [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **367**(5-6): 523
- 8 J. D. Beasley. Thermal conductivities of some novel nonlinear optical materials [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(6): 1000~1003
- 9 Private communications with Prof. S. Watanabe, the Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo, Japan, 2003
- 10 Private communication with Prof. H. J. Eichler, Technische University, Berlin.
- 11 C. T. Chen, J. H. Lü, G. L. Wang *et al.*. Deep ultraviolet harmonic generation with $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2001, **18**(8): 1081
- 12 T. Togashi, T. Kanai, T. Sekikawa *et al.*. Generation of vacuum-ultraviolet light by an optically contacted, prism-coupled $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal [J]. *Opt. Lett.*, 2003, **28**(4): 254~256
- 13 F. Yang, Z. M. Wang, Y. Zhou *et al.*. 41 mW high average power picosecond 177.3 nm laser by second-harmonic generation in KBBF [J]. *Opt. Commun.*, 2010, **283**: 142~145
- 14 C. T. Chen, J. H. Lu, T. Togashi *et al.*. Second-harmonic generation from a $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal in the deep ultraviolet [J]. *Opt. Lett.*, 2002, **27**(8): 637~639
- 15 G. L. Wang, X. Y. Wang, Y. Zhou *et al.*. High-efficiency frequency conversion in deep ultraviolet with a $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ prism-coupled device [J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(3): 486~488
- 16 C. T. Chen, T. Kanai, X. Y. Wang *et al.*. High-average-power light source below 200 nm from a $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ prism-coupled device [J]. *Opt. Lett.*, 2008, **33**(3): 282~284
- 17 T. Kiss, T. Shimojima, K. Ishizaka *et al.*. A versatile system for ultrahigh resolution, low temperature, and polarization dependent laser-angle-resolved photoemission spectroscopy [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2008, **79**(2): 023106
- 18 C. T. Chen, S. Y. Luo, X. Y. Wang *et al.*. A novel deep-UV nonlinear optical crystal: $\text{RbBe}_2(\text{BO}_3)\text{F}_2$ [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2009, **26**(8): 1519~1525
- 19 H. W. Huang, C. T. Chen, X. Y. Wang *et al.*. Ultraviolet nonlinear optical crystal: $\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2011, **28**(9): 2186~2190