

# 深紫外非线性光学晶体 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 的研究进展\*

陈创天 刘丽娟<sup>†</sup> 王晓洋

(中国科学院理化技术研究所 北京 100190)

2014-06-25 收到

<sup>†</sup> email: llj@mail.ipc.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20140803

## Progress review of the deep-UV nonlinear optical crystal—— $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$

CHEN Chuang-Tian LIU Li-Juan<sup>†</sup> WANG Xiao-Yang

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

**摘要** 文章以 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)晶体为代表,系统地介绍了中国深紫外非线性光学晶体的发展。首先简单回顾了KBBF晶体的发现历程,然后介绍了KBBF晶体生长、棱镜耦合器件技术的发展,以及晶体产生深紫外相干光的能力;最后简单介绍了基于KBBF晶体的深紫外相干光源在超高分辨率光电子能谱仪等先进科学仪器方面的应用及研究成果,并展望了未来可能的应用领域。

**关键词**  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF), 深紫外非线性光学晶体, 棱镜耦合技术, 深紫外相干光

**Abstract** The development of deep-UV nonlinear optical crystals in China is reviewed, with a focus on  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF). Its discovery, crystal growth, prism-coupled device technology, and capability for producing deep-UV coherent emission are discussed. Finally, we describe the fruitful applications of deep-UV lasers based on KBBF in advanced scientific instruments such as ultrahigh resolution photoelectron spectrometers, and present an outlook of further potential application fields in the future.

**Keywords**  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF), deep-UV nonlinear optical crystal, prism-coupled technology, deep-UV coherent light

## 1 引言

集成电路 193 nm 光刻技术, 微纳精细加工技术, 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科学仪器, 以及化学反应动力学等基础研究, 都对深紫外(一般指波长短于 200 nm)相干光源有着强烈需求。目前, 除准分子激光器和自由电子激光器外, 用气体高次谐波和四波混频也可以产生深紫外相干光源。但是对上述应用

而言, 以上光源均存在一些缺点: 准分子激光器的主要问题是光束的线宽, 模式达不到要求, 而且工作稳定性差, 寿命短, 气体剧毒, 操作不便; 自由电子激光器技术尚不成熟, 其光源的空间相干性不够好, 而且设备体积巨大, 造价很高; 气体高次谐波和四波混频方法产生的激光波长很难调谐, 而且功率小, 体积大, 造价高。因此, 如何获取高光束质量和窄线宽(即每个光子的能量精度高)的实用化和精密化的深紫外激光源成为国际激光界一个非常重要的任务。其中一条有效且可行的技术途径是利用高功率可见的近红外全固态激光为基频光源, 通过非线性光学晶体的

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2010CB630701)、国家自然科学基金(批准号: 61138004)资助项目

多级变频技术产生深紫外相干光。这里的关键问题是要发展深紫外非线性光学晶体,即能通过直接倍频方法产生深紫外相干光源的非线性光学晶体。非线性光学晶体具有非线性效应,即激光的场强很大时,入射到一块非线性光学晶体中会产生(二)倍频、三倍频等谐波(日光、灯光等普通光没有这个效应)。激光刚出现后的1961年,科学家首次利用石英晶体将红宝石激光器发出的波长为694.3 nm的基频激光部分地转变成波长为347.15 nm的倍频激光(即频率增加一倍而波长减半),虽然倍频光的强度低得几乎可以忽略,但从此人类开始了非线性光学历史阶段。要得到加强的倍频光,通俗来说就是要让基频光和倍频光“合拍”,亦即在晶体中某个方向上的传播速度大小一样,这个方向叫相位匹配方向,这种情形下基频光会不断地转化为倍频光。大家都知道光的色散现象,频率越高的光在介质中传播速度越小,基频光和倍频光频率差一倍,怎么可能以同一速度传播呢?这在神奇的晶体中是完全有可能的。光在各向异性晶体中可以分解成传播速度不同(对应于折射率不同)的两束光,这就是双折射现象。双折射率大到一定程度(即两束光的传播速度差值大到一定程度)时就完全可能弥补色散导致的基频光和倍频光的传播速度差。显然,双折射率越大,色散越小,我们越容易找到相位匹配方向。所以,如果我们想通过非线性光学晶体倍频输出深紫外激光,从光学性能来说,该晶体一般要求满足下述两个基本条件:

(1)晶体的透光范围要宽,特别是在紫外波段的截止波长要达到150 nm左右(截止波长是指晶体在紫外区域透过率为零时的波长)。

(2)必须具有大的双折射率,从而能实现在紫外短波段的相位匹配,一般要求 $\Delta n \geq 0.07$ 。

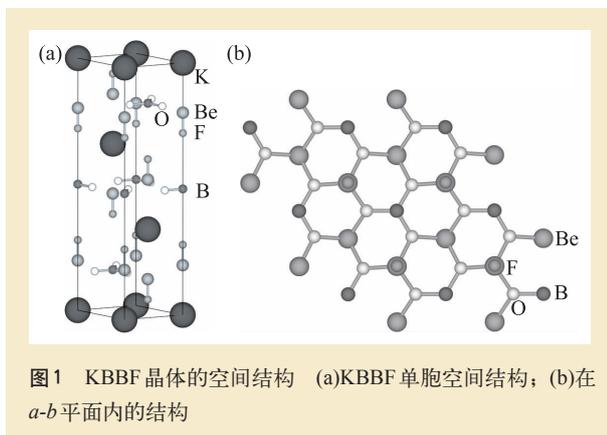
这两个条件对于非线性光学晶体来说很难同时满足,例如,上世纪70—80年代以来发现的一系列著名的非线性光学晶体LiNbO<sub>3</sub>, KTP(KTiOPO<sub>4</sub>), KDP(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), BBO( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>[1]</sup>, LBO(LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)<sup>[2]</sup>,都不能同时满足上述两个要求,因此不能通过直接倍频技术产生深紫外激光。上

世纪90年代以来,科学界把获取200 nm以下的深紫外全固态激光看作是一道壁垒,而如何突破200 nm壁垒是没有把握的,只能等待新的深紫外非线性光学晶体的出现<sup>[3]</sup>。要确定新晶体的这两个性能,必须获得一定尺寸的单晶,进行深紫外透过光谱和宽波段折射率的精确测量,才能判断晶体是否可实现深紫外谐波光输出。如果仅测量样品的粉末反射光谱,那就很难精确确定晶体的紫外截止波长;如果没有测量折射率数据,就更无法表征晶体的深紫外倍频性能,亦无法评估其在深紫外区域的应用前景。因此,要发现一个真正的深紫外非线性光学晶体是一项十分艰巨的任务。

到目前为止,经过实验证明,只有KBBF族晶体(包括KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>(KBBF)晶体和RbBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>(RBBF)晶体)可以通过直接倍频实现深紫外激光输出<sup>[4, 5]</sup>,而其中KBBF晶体的深紫外倍频性能又优于RBBF晶体。本文仅介绍KBBF晶体的发现历程、晶体生长、光学性能和产生深紫外谐波光的能力,以及基于KBBF晶体器件产生的深紫外激光源在部分先进科学仪器上的应用成果。

## 2 KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>(KBBF)晶体的发现历程及晶体生长

上世纪80年代,陈创天和其合作者成功发现了BBO和LBO非线性光学晶体,解决了近红外激光向可见、近紫外波段的倍频转换。但是,它们都无法使用倍频方法产生深紫外谐波光输出。BBO晶体在紫外区的截止边仅能达到185 nm,无法满足作为深紫外非线性光学晶体的第一个条件。其结构上的原因是由于BBO晶体的基本结构单元(B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>平面基团环内 $\pi$ 轨道能隙受到限制,使用量子化学局域化计算方法对(B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>基团的电子结构进行计算,结果表明,此基团的最大能隙只能达到189 nm,和实际截止波长185 nm非常接近<sup>[6]</sup>。LBO晶体的基本结构单元是(B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sup>5-</sup>基团,此基团的4个终端氧和晶格中的其他原子相连,消除了4个悬挂键,局域化电子结构能级计算表明,此基团的能隙可达到152 nm,实际LBO晶体



紫外区截止波长为 155 nm<sup>[2]</sup>。LBO 晶体的紫外截止波长基本上可满足作为深紫外非线性光学晶体的第一个条件，但是它的双折射率小，不能满足第二个条件。在 LBO 单晶结构中，(B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sup>5-</sup> 基团互相连接组成 (B<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n→∞</sub> 螺旋链，此链在空间中的走向和 Z 轴几乎成 45° 角，从而使晶体折射率的各向异性非常小， $\Delta n \leq 0.05$ 。所以，虽然 LBO 在紫外光谱区具有很宽的透过范围，截止波长达到 155 nm，但是由于双折射率较小，不能通过直接倍频实现深紫外(200 nm 以下)波段的激光输出，因此不是深紫外非线性光学晶体<sup>[6]</sup>。CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (CBO)，CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> (CLBO) 晶体属于 LBO 族晶体范围，具有同样的单晶结构类型，因此它们的双折射率  $\Delta n \leq 0.05$ <sup>[7, 8]</sup>，也无法作为深紫外非线性光学晶体使用。

有鉴于此，在上世纪 80 年代至 90 年代，陈创天研究组基于非线性光学晶体的阴离子基团理论<sup>[6]</sup>，提出在无对称中心的硼酸盐中优选 (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> 基团作为结构单元，来探索深紫外非线性光学晶体，其主要结构条件是：(BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> 基团密度应尽量大，且排列一致，以产生较大倍频系数<sup>[9]</sup>；(BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> 基团互相连接，组成共平面的网络结构，以获得大的双折射率<sup>[10]</sup>；(BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> 终端氧必须和晶格中其他金属原子连接，例如与铍离子连接，形成铍硼酸盐，它在所有硼酸盐中将具有最短的紫外吸收截止波长，因而是深紫外非线性光学晶体材料的最佳候选者<sup>[11]</sup>。

基于上述 3 个结构条件，在无机化合物数据库中，陈创天组发现由前苏联科学家 Solov'eva 等报道的 KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> (KBBF) 单晶结构满足上述结构

要求(见图 1)。其后通过该化合物的合成，粉末倍频效应测试，晶体生长，单晶结构测定，首次重新确定了 KBBF 晶体的结构，证实它属单轴晶系，其空间群为 R32(第 155 号空间群，其中 R 是 Rhombohedral 的简写，表示布拉格点阵是菱形格子，3 表示 001 方向 3 次对称轴，2 表示 100 方向 2 次对称轴)，单胞参数为： $a=b=4.427(4) \text{ \AA}$ ， $c=18.744(9) \text{ \AA}$ ，一个单胞中含有的重复单元个数为  $Z=3$ 。经过各种光学性能的测试，陈创天于 1995 年宣布 KBBF 晶体是一个可通过倍频方法实现深紫外谐波光输出的深紫外非线性光学晶体，并有可能实现 Nd 离子激光的六倍频 177.3 nm 谐波光输出<sup>[12]</sup>。

1996 年，陈创天等人详细测定了 KBBF 晶体的相位匹配特性，和许祖彦等人合作，在国际上首次使用倍频方法，获得了 184.7 nm 深紫外相干光输出，并再次指出，KBBF 晶体能够实现 Nd 离子激光的六倍频 177.3 nm 谐波光输出，相位匹配角为 65.88°<sup>[13]</sup>。这次实验对外宣布，通过非线性光学晶体的倍频技术，可以产生深紫外相干光输出，从而在国际上首次突破了全固态激光 200 nm 的壁垒。

在确立了 KBBF 晶体的深紫外倍频特性后，科学家面临的一个难题是如何攻克晶体生长难题，获得大尺寸单晶。KBBF 为非同成分熔融化合物，可以用助熔剂法和水热法生长晶体。KBBF 单胞结构如图 1 所示，单胞中 (Be<sub>2</sub>F<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>) 沿 a-b 平面无限延伸，构成层状结构；层间依靠 F<sup>-</sup> 离子和 K<sup>+</sup> 离子的弱静电力相连，因此，KBBF 具有很强的层状生长习性，在生长上表现为沿 Z 方向(即 c 轴方向，简称 c 方向)很难长厚，一般只能获得薄片状晶体，沿 c 轴方向的厚度仅 1.0 mm 左右<sup>[14]</sup>；在性状上表现为晶体沿 a-b 面解离特别严重，无法沿相位匹配方向切割加工成器件。为了解决这一困难，我们提出了一种棱镜耦合技术(prism-coupled technique)<sup>[15]</sup>，如图 2 所示，使用折射率和 KBBF 接近且能透过深紫外光的材料(如紫外熔融石英或氟化钙晶体)做成棱镜，并和 KBBF 晶体前后表面实现光胶，其中棱镜的角度是相位匹配角。这样就不用沿相位匹配角切割 KBBF 晶片即可实现相位匹配。这一技术对此晶体的实际应用

起到了重要的作用。目前若要通过倍频产生波长短于 235 nm 谐波光输出, 必须使用 KBBF 棱镜耦合器件(KBBF-PCD)。

KBBF 晶体具有一个特殊的生长习性, 即很难引入籽晶在其上生长, 而只能采用自发成核生长技术。经过近 20 年的努力, 晶体生长不断取得突破。本课题组发展了一种“局域自发成核生长技术”<sup>[16]</sup>, 保证了初始成核为单核, 减少了晶体生长过程中自发成核的数目; 同时通过调整纵向温度梯度, 增大了晶体厚度, 沿  $c$  方向厚度突破了 4 mm。但是, 由于晶体的严重解离习性, 仍旧不能进行斜切割加工, 目前棱镜耦合技术仍是 KBBF 晶体实用化的唯一可行方法。

近几年, 人们也发展了水热法生长 KBBF 族晶体, 虽然层状习性有所减轻, 获得的晶体  $Z$  方向厚度突破了厘米级, 远远大于溶剂法生长的 KBBF 晶体厚度。遗憾的是, 水热法生长的 KBBF 晶体的倍频性能很弱, 倍频转换效率比熔剂法生长的晶体低 1—2 个数量级, 难以应用<sup>[17]</sup>。本课题组和中国科学院物理研究所陈小龙组合作, 首次在水热法生长的 KBBF 晶体中发现了一个新结构, 其空间群是  $R\bar{3}c$  (第 167 号空间群, 其中  $\bar{3}$  表示 [001] 方向 3 次旋转倒反轴,  $c$  表示 [001] 方向滑移面)。该结构具有对称中心而无非线性光学效应。 $R\bar{3}c$  结构与原结构  $R32$  十分类似, 但是任意相邻两层的  $(BO_3)$  基团都相对旋转了  $60^\circ$ , 从而完全抵消了非线性光学效应。进一步研究发现, 水热法生长的 KBBF 晶体沿  $c$  方向存在层错,  $R32$  和  $R\bar{3}c$  两个结构沿  $c$  方向无序堆积,  $R32$  结构所占比例低于 20%, 因此, 晶体显示出很弱的非线性光学效应<sup>[18, 19]</sup>。由于水热法生长的 KBBF 晶体存在本征的结构问题, 到目前为止尚无法实用。

### 3 KBBF 晶体的光学性质和实现深紫外倍频光输出的能力

KBBF 晶体具有很宽的透光范围, 其紫外截止波长为 150 nm (见图 3), 红外截止波长为 3.5  $\mu\text{m}$ 。

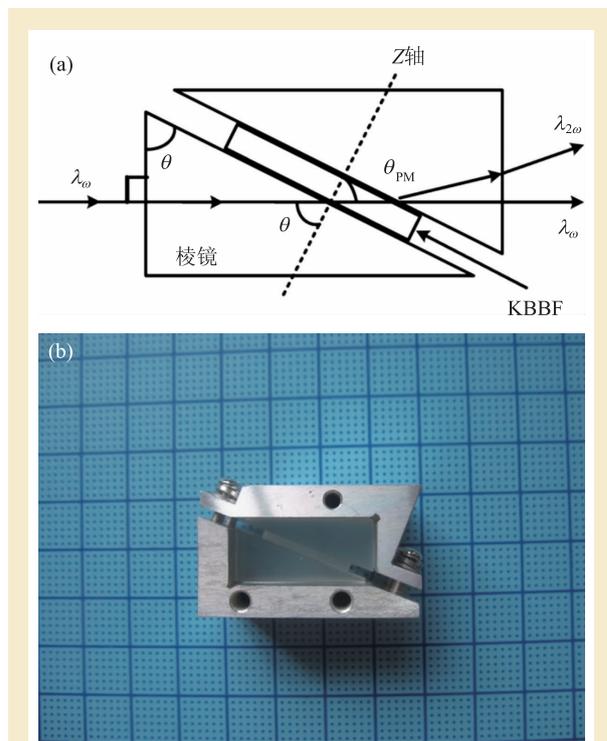


图 2 (a) KBBF 棱镜耦合示意图 (其中  $\theta$  表示棱镜角度,  $\theta_{PM}$  表示相位匹配角度,  $\lambda_\omega$  表示入射光波长,  $\lambda_{2\omega}$  表示出射的倍频光波长,  $\lambda_{2\omega}=1/2 \lambda_\omega$ ); (b) 实物照片

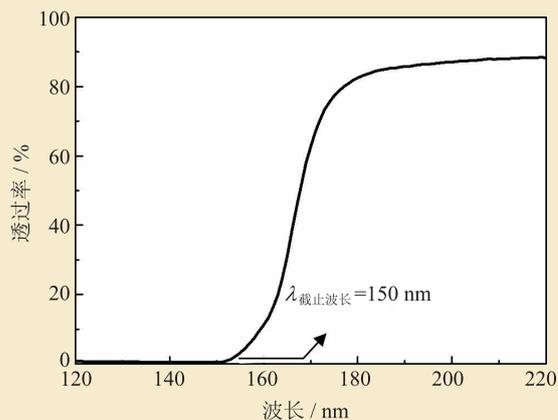


图 3 KBBF 晶体紫外区域透过光谱 (测量范围为 120—220 nm,  $\lambda_{截止波长}$  为晶体的紫外截止波长)

我们使用最小直角棱镜偏转角方法, 精确测量了晶体在可见光及红外区域的  $n_o$  和  $n_c$ 。进一步使用 KBBF 晶体 I 类倍频相匹配角数据, 拟合出了 KBBF 晶体在整个透过光谱区的折射率色散方程<sup>[20]</sup>:

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

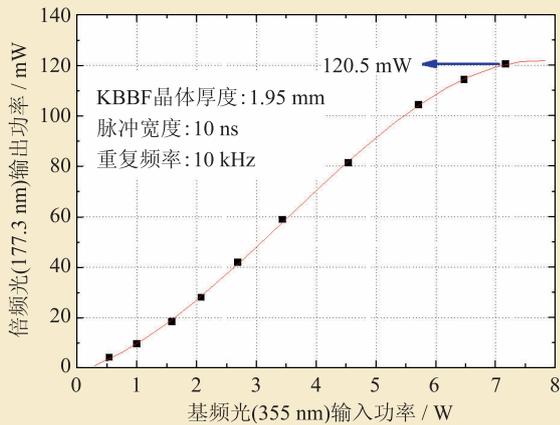


图4 KBBF 晶体棱镜耦合器件六倍频输出功率曲线

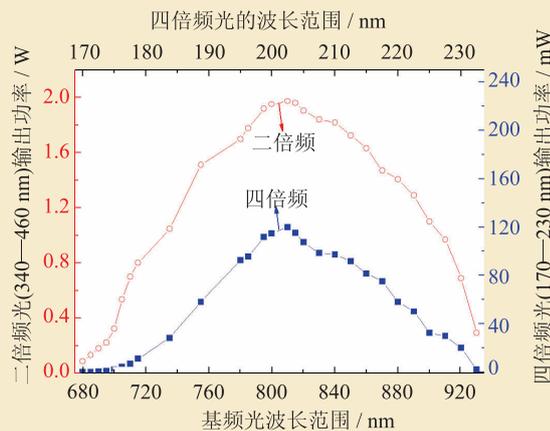


图5 KBBF 棱镜耦合器件产生钛宝石宽调谐四倍频输出

其中  $n_o$ ,  $n_e$  分别为 o 光和 e 光的折射率,  $\lambda$  代表波长, 单位为  $\mu\text{m}$ 。

使用(1)式的折射率色散方程, 计算得到了晶体在 170—700 nm 倍频波长时的相位匹配角, KBBF 晶体最短倍频输出波长达到 161 nm, 这是目前利用非线性光学晶体的直接倍频可获得的最短倍频波长。

KBBF 晶体具有较大的热导率 ( $\sim 2.5 \text{ W/mK}$  (沿  $a$ - $b$  平面)), 有利于在激光系统中使用。例如, 使用 Nd: YAG 激光 (波长 1064 nm, 脉宽 80 ps, 重复频率 1 kHz) 时, 该晶体的光损伤阈值高达  $900 \text{ GW/cm}^2$ , 比在相同条件下 BBO 晶体的抗激光损伤阈值大了将近一个数量级。在基频光波长为 390 nm, 脉宽为 200 fs, 重复频率为 1 kHz 的激光辐照下, 测得 KBBF 的损伤阈值也高达  $60 \text{ GW/cm}^2$ 。

以上测试表明, KBBF 在现有非线性光学晶体中具有最短的倍频波长和最大的抗激光损伤阈值。KBBF 晶体在倍频光输出方面还实现了几个首次: 首次实现了 Nd-基激光六倍频 177.3 nm 有效功率输出; 首次实现了钛宝石激光的直接四倍频, 并实现了宽调谐输出, 将输出波长扩展至 170—232 nm; 首次实现了瓦级 193 nm 谐波光输出。

KBBF-PCD 器件于 2003 年首次实现了 Nd-基激光的六倍频 177.3 nm 有效功率输出, 基频光采用了美国光谱物理公司的 Vanguard Nd: YVO<sub>4</sub> 三倍频锁模激光 (波长 355 nm, 重复频率 80 MHz, 脉宽 10 ps)。整个深紫外系统要置于一个充满氮气的密封舱内。当基频光输入功率为 3.5 W 时, 产生了最大功率为 2.5 mW 的倍频光 (177.3 nm), 其转换效率仅为 0.1%<sup>[21]</sup>。近年来, 随着 KBBF 晶体质量和厚度的增加以及激光热管理技术的改进, 六倍频的输出功率在不断提高。2010 年, 成功地实现了 41 mW、177.3 nm 的有效功率输出 (脉宽为 15 ps, 重复频率为 80 MHz), 转换率达 0.54%<sup>[22]</sup>。2012 年, 利用一块 1.95 mm 厚的 KBBF 晶体棱镜耦合器件, 实现了高达 120 mW、177.3 nm 的有效功率输出 (脉宽为 10 ns, 重复频率为 10 kHz), 转换效率达到了 1.5% (见图 4)<sup>[23]</sup>。毫瓦量级深紫外激光源完全可以满足先进科学仪器的需求, 目前已经成功地应用于超高分辨率光电子能谱仪等先进科学仪器的研制。

利用 KBBF-PCD 器件首次实现了钛宝石激光的四倍频宽调谐输出。采用美国相干公司生产的型号为 Chameleon Ultra II 的钛宝石激光作为基频光 (重复频率为 80 MHz, 脉宽为 150 fs, 调谐范围为 680—1080 nm), 先用一块 BBO 晶体实现倍频, 此倍频光再通过 KBBF-PCD 器件倍频 (棱镜顶角为 60°, 晶体尺寸为  $20 \times 6 \times 1.28 \text{ mm}^3$ ), 首次在基频光波长为 680—930 nm 波段范围内实现了钛宝石激光的四倍频宽调谐输出, 得到了 170—232.5 nm 紫外、深紫外相干光, 输出功率全波段超过 2 mW; 在 202 nm 处, 输出功率高达 119 mW, 转换效率高达 6.1% (见图 5)<sup>[24]</sup>。这足以满足光电子

能谱仪等先进科学仪器对深紫外可调谐光源的需求。

另外,采用重复频率为5 kHz、脉宽为340 ps的钛宝石激光器,当中心波长调节至774 nm时,通过KBBF棱镜耦合器件实现了四倍频193.5 nm谐波光输出,最高输出功率达1.05 W(见图6)<sup>[25]</sup>,这一结果预示着它在工业界有巨大的应用前景。众所周知,193 nm窄线宽激光光源在光刻技术上有重要应用,基于KBBF棱镜耦合器件产生的输出功率为瓦级的193 nm深紫外全固态激光光源,可用于准分子激光的脉冲种子光源。研制下一代高光束质量的百瓦级193 nm的准分子激光器,对光刻技术的发展具有革命性的意义。

## 4 177.3 nm 深紫外谐波光在先进仪器研制中的应用及未来发展前景

### 4.1 在先进仪器研制中的应用

深紫外全固态激光光源是基于KBBF晶体的发现而发展的。经过近20年的发展,KBBF晶体生长已经获得很大突破,棱镜耦合器件制作水平也在不断提升,KBBF晶体棱镜耦合器件正在从实验室研究向产业化方向发展。目前我们已经可以获得倍频波长为177.3 nm的、平均功率为数十mW量级的长期稳定输出,这足以满足各类先进科学仪器对光源的要求,所以深紫外全固态激光光源首先成功地用于研制各类先进的科学仪器。

深紫外全固态激光光源对于先进科学仪器的升级换代作用是巨大的。以光电子能谱仪为例,在全固态177.3 nm相干光源产生以前,光电子能谱仪的光源主要是同步辐射光源和氦气体放电光源(主要是He灯的I $\alpha$ 线)。这两种光源存在一些缺点,主要表现在:(1)光源的能量分辨率低,如一般同步辐射光源的能量分辨率在10 meV左右,He灯光源较好,也只能达到1.2 meV,但存在光斑偏大问题。而对于很多固态中奇异的电子结构

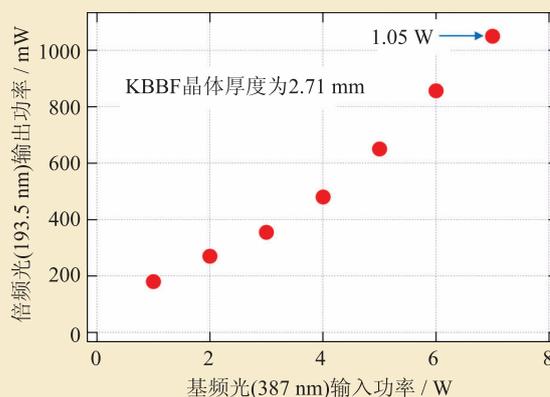
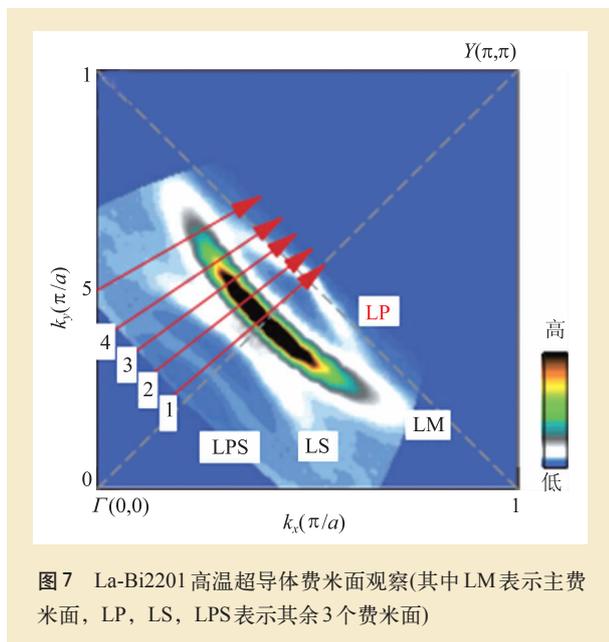


图6 KBBF棱镜耦合器件产生钛宝石激光四倍频193.5 nm波长时的输出功率曲线

现象(如超导材料在超导态时的电子结构现象)的研究,需要光源的能量精度达到1.0 meV以下。因此,使用上述两种光源建造的光电子能谱仪,就很难直接观察到超导能隙和库珀(Cooper)电子对形成时产生的精细电子结构;(2)同步辐射光源和He灯光源的光子束流强度一般只能达到 $10^{12}$ — $10^{13}$ 光子/秒量级,效率低。因此,基于同步辐射的自旋分辨光电子能谱,一般获得的能量分辨率差,效率低;(3)当光子的能量在20—100 eV时,电子从固体表面的逃逸深度只有5—10 Å,显然,我们测得的电子态只是表面电子态,和固体体内电子态会有很大不同,而对于研究固体材料的结构和性质而言,我们更希望知道的是体内的性质。同步辐射光源和He的I $\alpha$ 线光源的上述3个缺点恰好能够被深紫外全固态激光光源所克服。因此,如果使用Nd:YVO $_4$ 激光的六倍频光源(177.3 nm)建造光电子能谱仪,对推动这一领域的发展将发挥巨大的作用。

2006年以来,中国科学院物理研究所和理化技术研究所合作,成功地研制了包括真空紫外激光角分辨光电子能谱仪(角分辨模式,可同时测定电子的能量和动量),自旋分辨和角分辨光电子能谱仪,光子能量可调光电子能谱仪,以及飞行时间光电子能谱仪在内的基于深紫外全固态激光光源的一系列光电子能谱仪,这些仪器都是国际首创,指标国际领先,分辨率较原有仪器成数量级



的提高。物理学家应用这一系列先进的光电子能谱仪开展了包括高温超导体、拓扑绝缘体等材料的研究,发现了很多新的物理现象,取得了很重要的研究成果。例如:首次在 La-Bi2201 高温超导体中观察到费米面和费米口袋同时存在,为检验和建立理论提供了重要信息(图 7)<sup>[26]</sup>;利用激光光电子能谱仪,发现了 FeSe 单层膜具有最简单的电子结构和最高的超导温度( $\sim 65$  K),打破了已有铁基超导体  $T_c$  的记录(55 K),对普遍的铁基超导理论提出了挑战<sup>[27]</sup>;利用深紫外激光角分辨/自旋分辨光电子能谱,首次从实验上证实了在拓扑绝缘体中存在的自旋-轨道锁定现象<sup>[28]</sup>。可以说,深紫外全固态激光器的应用,使光电子能谱技术发生了革命性的变化,大大促进了人们对固体材料中各种奇异电子特性的了解。

此外,中国科学院大连化学物理研究所还利用 KBBF-PCD 产生的深紫外全固态激光器自主研发了深紫外激光光发射电子显微镜(PEEM)、深紫外激光拉曼光谱仪等多台国际领先的先进科学仪器,也取得了一系列重要研究成果,如借助超高空间分辨率深紫外激光光发射电子显微镜,对石墨烯和金属氧化物的表面结构和表面动态过程进行原位研究,直接观察并测定了单层石墨烯外延

取向,确定了大面积单晶石墨烯的存在,为石墨烯等光电子材料发展和应用提供了强有力的研究手段<sup>[29]</sup>。

## 4.2 未来的发展前景

深紫外全固态激光器已经在先进科学仪器研制方面发挥了巨大作用,应该说这只是该类光源应用的开始,从目前国内外科学界和技术界的发展来看,深紫外全固态激光器在未来还将有更为重大的突破和应用,在基础研究领域,仅举下面几例。

基于 KBBF 及棱镜耦合技术产生功率为 TW 级的 200—195 nm 波长的激光,激发惰性气体产生更短的阿秒脉冲( $10^{-18}$  s),其最终目标就是要实现对原子中电子轨道的观察。

使用功率为瓦级的 193 nm 波长的激光器作为种子源,或使用功率为瓦级的 193 nm 波长的激光器激发惰性气体,得到高次谐波(例如 15—5 Å 波长)作为种子源,产生高光束质量 nm 波长的自由电子激光,使目前的自由电子激光器输出由准相干光升级为真正的相干光源,这在相干光源领域将是一个重大突破。

突破准连续真空紫外激光的有效功率输出(波长在 205 nm—165 nm),实现 Al 离子光频标精确定时( $10^{-18}$  s)。

发展更短波长的深紫外激光(170—155 nm),这对重新测定 H 原子的里德伯(Rydberg)常数意义非常重大,这些研究与天体物理、广义动力学、有序向混沌转变、超辐射等密切相关,可通过实验室研究作为天体及星系事件推断的依据。

随着深紫外全固态激光器的发展,其应用面将越来越广,目前还很难精确估计其可能在各个领域产生的深远而广阔的影响。但仅仅上述几项重大应用,在国际科学界也是革命性的。由于 KBBF 晶体的重要性, *Nature* 期刊专门写了一篇文章,以《中国的晶体秘藏(China's crystal cache)》为题,介绍了 KBBF 晶体的发展<sup>[30]</sup>。

## 5 结束语

KBBF 晶体从最初的发现到今天的成功应用, 历经 20 余年, 从攻克晶体生长难关、确定各项非线性光学性能, 到开发实用化的棱镜耦合器件, 并成功应用于光电子能谱仪等先进科学仪器上, 倾注了诸多研究者的心血。我们相信, KBBF 晶体作为一种实用化的深紫外非线性光学晶体, 必将得到更广泛的应用。

### 参考文献

- [1] Chen C T, Wu B C, Jiang A D *et al.* *Sci. Sin. B*, 1985, 28:235
- [2] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D *et al.* *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, 6(4):616
- [3] Bey H J. *Laser Focus World*, 1998, 34(8): 127
- [4] Mei L F, Wang Y B, Chen C T *et al.* *Journal of Applied Physics*, 1993, 74(11): 7014
- [5] Chen C T, Luo S Y, Wang X Y *et al.* *J. Opt. Soc. Am. B*, 2009, 26(8): 1519
- [6] Chen C T. Development of New Nonlinear Optical Crystals in the Borate Series. In: American Chemical Society(eds.). *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*. 1991
- [7] Wu Y, Sasaki T, Nakai S *et al.* *Applied Physics Letter*, 1993, 62(21):2614
- [8] Mori Y, Kuroda I, Nakajima S. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(13): 1818
- [9] Chen C T, Wu Y C, Li R K. *Chin. Phys. Lett.*, 1985, (2): 389
- [10] Chen C T, Wu Y C, Li R K. *J. Cryst. Growth*, 1990, 99: 790
- [11] Li R K. *J. Non-Crystalline Solids*, 1989, 111: 199
- [12] Chen C T, Wang Y B, Xia Y N *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1995, 77(6): 2268
- [13] Chen C T, Xu Z Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(21): 2930
- [14] Tang D Y, Xia Y N, Wu B C *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2001, 222: 125
- [15] Chen C T, Lu J H, Wang G L *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2001, 18(8): 1081
- [16] Wang X Y, Yan X, Luo S Y *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2011, 318 (1): 610
- [17] Chen C T, Wang G L, Wang X Y *et al.* *Appl. Phys. B*, 2009, 97: 9
- [18] Yu J Q, Liu L J, Jin S F *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184, 2790
- [19] Sang Y H, Yu D H, Avdeev M *et al.* *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, 14: 6079
- [20] Chen C T, Wang G L, Wang X Y *et al.* *IEEE J. Quant. Electron.*, 2008, 44(7): 617
- [21] Togashi T, Kanai T, Sekikawa T *et al.* *Opt. Lett.*, 2003, 28(4): 254
- [22] Yang F, Wang Z M, Zhou Y *et al.* *Opt. Commun.*, 2010, 283 :142
- [23] Zhang X, Wang L R, Wang X Y *et al.* *Optics Communications*, 2012, 285: 4519
- [24] Zhang X, Wang Z M, Wang G L *et al.* *Opt. Lett.*, 2009, 34: 1342
- [25] Kanai T, Wang X Y, Adachi S *et al.* *Opt. Express*, 2009, 17(10): 8696
- [26] Meng J Q, Liu G D, Zhang W T *et al.* *Nature*, 2009, 462: 335
- [27] He S L, He J F, Zhang W H *et al.* *Nature Materials*, 2013, 12: 605
- [28] Xie Z J, He S L, Chen C Y *et al.* *Nature Communications*, 2014, 5: 3382
- [29] Gao L B, Ren W C, Xu H L *et al.* *Nature Communications*, 2012, 3: 699
- [30] Cyranoski D. *Nature*, 2009, 457: 953

## 超低温真空探针台



- 无需制冷剂
- 直流, 微波, 光纤
- 4K-800K
- 可增加磁铁
- 多达8个探针臂
- 客户定制
- 模块化设计

## 实验室低温制冷系统



- 超低振动
- 样品在气体中
- 显微应用
- 可快速更换



**Advanced Research  
Systems**

Email: [ars@arscryo.com](mailto:ars@arscryo.com)

[www.arscryo.com](http://www.arscryo.com)