

特约专栏

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

刘丽娟, 陈创天

(中国科学院理化技术研究所 功能晶体与激光技术重点实验室, 北京 100190)

**摘要:** 深紫外非线性光学晶体  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) 发展至今, 已有将近 20 年的历史。首先简单回顾了 KBBF 化合物的发现、晶体生长以及基本光学性质, 同时对 KBBF 族 ( $M\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ,  $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 的其它化合物如:  $\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  和  $\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  的晶体生长和其基本光学性质进行了报道, 然后对这些新晶体产生深紫外谐波光输出的能力做了评估, 最后介绍了利用 KBBF 晶体器件产生的深紫外相干光源在先进仪器等方面的应用。

**关键词:** 非线性光学晶体; 晶体生长; 深紫外激光

中图分类号: O734; TN23 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2010)10-0016-05

## Recent Advances in New Deep-UV Nonlinear Optical Crystal $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ Family

LIU Lijuan, CHEN Chuangtian

(Key Laboratory of Functional Crystals and Laser, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Deep-UV nonlinear optical crystal  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) has been developed for nearly twenty years. In this paper, firstly, the history of the discovery of the nonlinear optical crystal— $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  with a description of its growth and basic optical properties was briefly reviewed. Secondly, for the KBBF family, including RBBF and CBBF, their crystal growth and basic optical properties were also introduced. Then their abilities to produce deep-UV laser for these crystals were evaluated. Finally some applications using the novel deep-UV laser produced by KBBF crystal device were introduced.

**Key words:** nonlinear optical crystal; crystal growth; deep-UV laser

## 1 前言

随着 193 nm 光刻技术和微、纳米精密激光加工及光电子能谱仪的发展, 对 200 nm 以下相干光源的需求越来越迫切。目前, 虽然同步辐射光源, 准分子激光器等均可产生深紫外相干光源, 但同步辐射光源的单色性不好, 准分子激光束质量差, 操作不方便。全固态深紫外激光光源具有线宽窄, 光束质量好而且可调谐、易操作等优点, 人们非常期待能够用全固态深紫外激光光源来代替上述光源。

目前, 许多优秀的硼酸盐非线性光学晶体如:  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (BBO),  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO),  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (CLBO),  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  (CBO) 以及  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP),  $\text{LiNbO}_3$  (LN) 等非线性

光学晶体<sup>[1-6]</sup>, 虽然可满足从红外到紫外较大波段范围内的倍频光输出, 但由于结构条件的限制, 都无法通过直接倍频的方法实现深紫外谐波光 ( $\lambda < 200$  nm) 的输出。只有  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) 晶体, 能够通过直接倍频的方法实现 Nd-基激光六倍频 ( $\lambda = 177.3$  nm) 谐波光输出, 成为目前唯一一种产生 Nd-基激光六倍频的非线性光学晶体, 从而在相关领域内引起了人们的强烈关注。

## 2 KBBF 族晶体的发现和生长

### 2.1 KBBF 晶体的发现及发展过程简介

上世纪 90 年代初期, 为了寻找合适的能够产生深紫外谐波光的非线性光学晶体, 陈创天研究组在发现了 BBO, LBO, CBO 等一系列优秀硼酸盐非线性光学晶体的基础上, 提出探索以  $(\text{BO}_3)$  基团为基本结构单元的化合物作为新型深紫外非线性光学晶体的候选化合物, 并对化合物中  $(\text{BO}_3)$  基团结构提出了 3 个要求: ①认为以  $(\text{BO}_3)^{3-}$  基团作为化合物的基本结构单元, 且  $(\text{BO}_3)^{3-}$

收稿日期: 2010-07-21

基金项目: 国家自然科学基金重大项目资助(50590400)

通信作者: 陈创天, 男, 1937 年生, 研究员, 博士生导师

基团的 3 个终端氧与其他原子相连, 其紫外截止波长可到达 150 nm; ②以共平面的  $(\text{BO}_3)^{3-}$  基团为结构单元的硼酸盐具有较大的双折射率和较大的非线性光学系数; ③在共平面的网络结构中, 单位体积内  $(\text{BO}_3)$  基团的密度越大越好。在这一理论指导下, 发现  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) 的结构符合理论要求, 可能成为一种产生深紫外谐波光的非线性光学晶体<sup>[7]</sup>。

图 1 是 KBBF 晶体的单胞结构图,  $(\text{BO}_3)^{3-}$  基团的 3 个终端氧和 Be 原子相连, 消除了悬挂键, 使得紫外截止边移至 150 nm 附近。 $(\text{BO}_3)^{3-}$  基团的平面结构使其具有适中的双折射率。唯一不足的是每一层  $(\text{BO}_3)^{3-}$  基团的密度不够大, 使得晶体的倍频系数较小。经过化合物的合成, 粉末倍频效应测试, 晶体生长, 光学性能测试等一系列的研究后, 福建物构所陈创天研究组于 20 世纪 90 年代初, 宣布 KBBF 是一种新的深紫外非线性光学晶体, 并且进一步指出, KBBF 晶体能够实现 Nd:YAG 激光的六倍频谐波光输出 ( $\lambda = 177.3 \text{ nm}$ ), 相位匹配角为  $65.88^\circ$ 。1995 年, 陈创天与许祖彦合作, 利用 KBBF 晶体产生和频的方法, 实现了 184.7 nm 的激光输出<sup>[8]</sup>, 从此一举打破了无法实现 200 nm 以下谐波光输出的科学瓶颈。

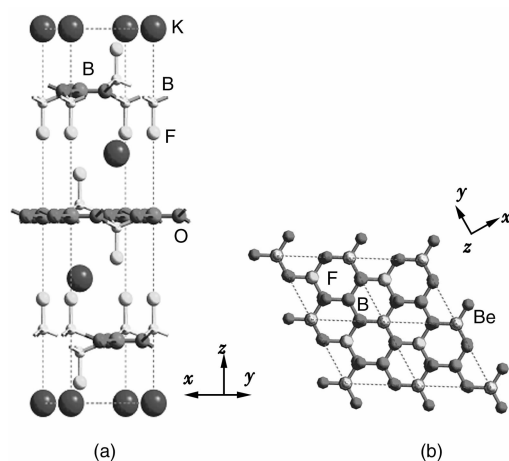


图 1 (a) KBBF 的单胞结构, (b)  $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_{n \rightarrow \infty}$

在  $a-b$  平面上的网络结构

Fig. 1 (a) unit structure of KBBF crystal and (b) the  $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_{n \rightarrow \infty}$  layer along the  $a-b$  plane

KBBF 晶体具有优异的非线性光学性质, 阻碍其发展的最大障碍是晶体生长。由于 KBBF 晶体结构具有层状习性, 很难沿  $c$  方向长厚。90 年代初期生长的 KBBF 晶体的厚度仅 0.3 mm, 直到 2003 年, 王继扬等采用助熔剂法得到了厚度达 2 mm 的晶体<sup>[9]</sup>。为了进一步增加晶体的尺寸和质量, 陈创天研究组发展了一种新的“局域自发生核生长技术”, 用以控制晶体自发生核的数目。通过温度

震荡法控制自发生核的数目, 使得晶体从一个小晶核开始发育, 避免了多晶的形成, 提高了 KBBF 单晶生长的成功率, 并成功得到厚度超过 3 mm 的 KBBF 单晶(图 2), 从而推动了 KBBF 晶体在深紫外光谱区域的应用。

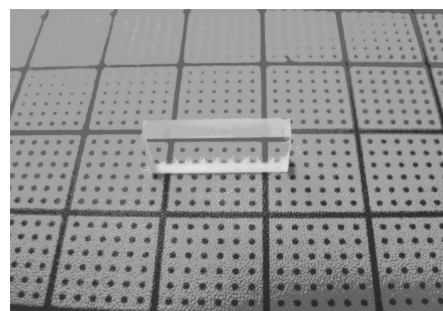


图 2 大块 KBBF 单晶

Fig. 2 Bulk KBBF single crystal

近年来, 水热法作为一种生长 KBBF 晶体的新方法悄然兴起。2005 年, 福建物构所的叶宁研究小组采用水热法生长的 KBBF 晶体沿  $c$  轴厚度首次突破了 6 mm<sup>[10]</sup>, 美国 McMillen 等也报道了采用水热法生长 KBBF 晶体<sup>[11]</sup>。然而, 迄今为止, 他们对晶体的紫外倍频性能没有任何报道。我们研究发现, 水热法 KBBF 晶体的倍频转换效率比熔剂法 KBBF 晶体低了 1~2 个数量级。例如, 采用 1.0 mm 厚度的熔剂法 KBBF 晶体, 用于实现 Ti:Sapphire 激光(800 nm, 10 ps, 80 MHz)的二倍频输出, 其转换效率达 8%; 相同实验条件下, 水热法 KBBF 晶体的转换效率仅为 0.05%, 而且随着晶体厚度的增加, 转换效率并没有随之增大。具体原因还在进一步研究当中。目前有实用价值的仍是熔剂法 KBBF 晶体。

由于 KBBF 晶体的非线性光学效应主要来自于阴离子基团  $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_{n \rightarrow \infty}$ ,  $\text{K}^+$  离子对其影响较小, 通过进行阳离子的替换是寻找新的深紫外光学晶体的有效途径。将 K 用 Rb 或 Cs 取代, 而保持阴离子基团的结构, 重新进行合成, 得到了  $\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  和  $\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  两种新的化合物, 发现它们也是非中心对称的化合物, 从而有可能实现深紫外谐波光输出<sup>[12]</sup>。

## 2.2 $\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (RBBF) 和 $\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (CBBF) 晶体生长和基本光学性能

与 KBBF 晶体结构类似, RBBF 晶体也是三方晶系, 空间群是  $R\bar{3}2$ 。晶体的基本结构单元是  $(\text{BO}_3)^{3-}$  和  $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$  多面体, 层与层之间仅靠 Rb-F 的静电吸引力连接(如图 3 所示), 生长也具有沿  $c$  轴的层状习性, 很难长厚。由于晶体在熔化之前分解, 因此采用助熔剂法进行生长, 目前通常采用的助熔剂有自助熔剂  $\text{RbF-B}_2\text{O}_3$  等, 晶体生长难度很大, 经过几年的努力, 晶体沿  $c$  轴的生长厚度已突破了 2 mm。

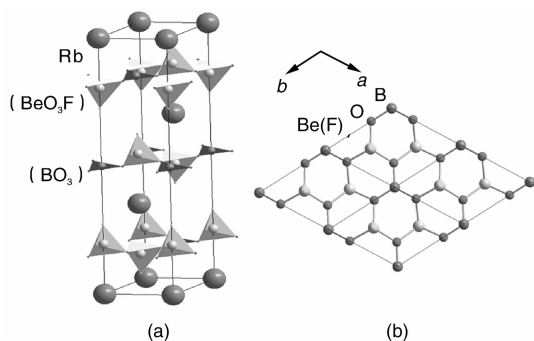


图 3 (a) RBBF 的单体结构, (b)  $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_{n \rightarrow \infty}$  在  $a$ - $b$  平面上的网络结构

Fig. 3 (a) Unit structure of RBBF crystal and (b)  $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_{n \rightarrow \infty}$  layer in the  $a$ - $b$  plane

RBBF 晶体在紫外波段的截止波长为 160 nm, 如图 4 所示。通过对晶体折射率进行精确测量, 拟合了色散方程, 并计算和测量了晶体的相位匹配角度, 结果如图 5 所示。表明 RBBF 晶体的最短倍频波长可达 170 nm, 也是一种有潜力的深紫外非线性光学晶体<sup>[13]</sup>。

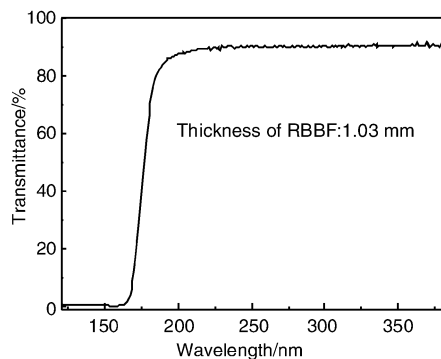


图 4 RBBF 晶体的紫外透过光谱

Fig. 4 Transmittance spectrum of RBBF crystal in the UV side

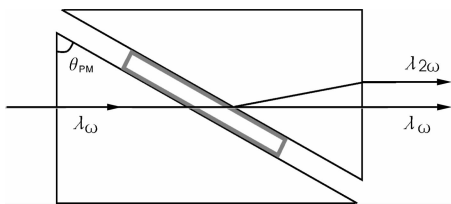


图 5 KBBF 棱镜耦合装置示意图

Fig. 5 Scheme of a special prism-coupling technique with KBBF crystal

CBBF 晶体生长仍属于探索阶段, 目前正在寻找合适的助熔剂, 已经生长出小块单晶, 进行了单晶结构解析。透过光谱显示其紫外截止边在 150 nm 附近, 将来有可能应用于深紫外谐波光输出。目前大块单晶的生长工

作正在进行中。

### 3 KBBF 族晶体产生深紫外谐波光的能力

由于 KBBF 晶体  $c$  方向很难长厚, 而且沿(001)面容易解理, 因此不能沿相位匹配方向对晶体进行切割。针对这一问题, 陈创天, 许祖彦等人发明了一种棱镜耦合装置(Prism-Coupled Device, 简称 PCD), 这种方法避免了对晶体进行切割来实现相位匹配, 其示意图如图 5 所示<sup>[14]</sup>。随着晶体光学质量的改善, 晶体尺寸的增大, 以及 KBBF 棱镜耦合技术(KBBF-PCD)的发展, KBBF 晶体实现相位匹配的基波光波长可降低至 330 nm。

2008 年, 采用一个尺寸为 14 mm  $\times$  6 mm  $\times$  2.1 mm KBBF 晶体制成的棱镜耦合装置, 用于实现 Nd:YVO<sub>4</sub> 激光的六倍频谐波光输出。当基波光 355 nm 激光输出功率为 3.5 W(重复频率是 80 MHz, 脉冲宽度是 10 ps)时, 输出倍频光(177.3 nm)的功率达 12.95 mW, 转换效率为 0.37%, 如图 6 所示<sup>[15]</sup>。在另外一个皮秒 Nd:YAG 激光系统中, 当基波光 355 nm 激光功率为 4.2 W(重复频率为 10 kHz, 脉冲宽度为 49 ns)时, 输出 177.3 nm 谐波光功率高达 34.7 mW, 转换效率为 0.82%(图 7)<sup>[16]</sup>。稳定性实验证明在冷却条件下, 该棱镜耦合装置可以长时间稳定使用。

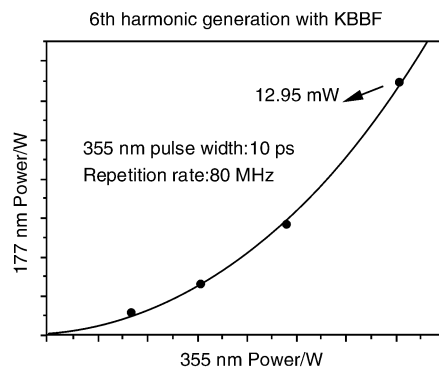


图 6 倍频光 177.3 nm 平均输出功率与基波光 355 nm 输入功率的关系曲线

Fig. 6 Average power at 177.3 nm as a function of the average 355 nm input power, ps pulse duration

KBBF-PCD 器件的另一个主要用途是产生 Ti:Sapphire 激光的四倍频和连续可调四倍频谐波光输出。特别是用于产生 193.5 nm 谐波光输出, 193.5 nm 激光对光刻技术的发展有重要意义。目前, 已经实现了 Ti:Sapphire 激光连续可调四倍频谐波光(波长范围 185 ~ 200 nm)的瓦级输出, 这一结果对光刻技术的发展有重要价值<sup>[17]</sup>。目前的实验结果, 已经远远超出了几年前预期的 50 mW, 193.5 nm 的倍频光和 10 mW, 177.3 nm 的六倍频平均输出功率<sup>[18]</sup>。

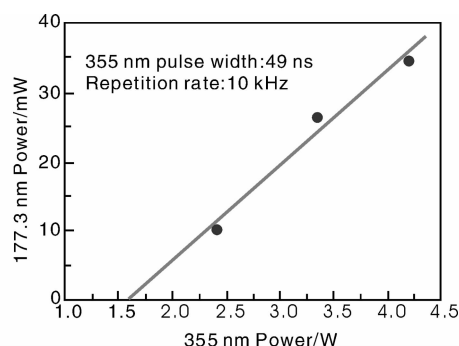


图 7 倍频光 177.3 nm 平均输出功率与基波光 355 nm 输入功率的关系曲线

Fig. 7 Average power at 177.3 nm as a function of the average 355 nm input power, ns pulse duration

RBBF 晶体同样面临不能沿相位匹配方向进行切割的问题, 因此也采用棱镜耦合装置来实现相位匹配。通过一个 RBBF-PCD 装置(其中晶体尺寸为  $20\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 0.95\text{ mm}$ ), 实现了 Ti: sapphire 激光的连续可调四倍频激光输出。基波光光源是飞秒 Ti: sapphire 激光(Chameleon-Ultra II, Physical Spectral, 150 fs, 80 MHz), 可调谐波长范围在 930 ~ 720 nm 之间。四倍频的最高输出功率在 202.5 nm 处, 达 44.1 mW, 最短输出波长为 180 nm<sup>[13]</sup>。可见, 除了 KBBF 晶体以外, RBBF 也是一种可实现波长短于 200 nm 谐波光输出的非线性光学晶体。

## 4 应用

目前为止, 通过 KBBF-PCD 器件直接倍频产生的 Nd-激光六倍频(波长为 177.3 nm)谐波光在一系列先进仪器上得到了应用, 其中包括超高分辨率光电子能谱仪, 自旋分辨、角分辨光电子能谱仪, 光子能量可调的深紫外激光光电子能谱仪, 深紫外激光拉曼光谱仪, 深紫外激光光发射电子显微镜等。例如: 以 177.3 nm 相干光源作为超高分辨率光电子能谱仪的光源, 其光子能量分辨率达到 0.36 meV, 远远高于传统的汞灯和同步辐射光源中每个光子的能量分辨率。利用此光源, 科学家在光电子能谱仪中首次直接观察到超导体在超导态时库珀电子对的形成, 并首次观察到超导体 CeRu 的超导带隙, 为超导体机理的研究提供了新的数据<sup>[19]</sup>。

全固态 177.3 nm 相干光源用于光发射电子显微镜中, 由于其超强的亮度, 可以更快更好地观察到表面和界面的物理形貌特征<sup>[20]</sup>。

由 KBBF-PCD 器件产生的全固态 193 nm 激光在光刻技术领域有重大的应用前景。目前光刻技术采用的是 ArF 准分子激光器作为光源, 但是全固态激光光源以其

更短的带宽(约 0.01 pm), 更高的光束质量和重复频率而更具优势。通过 KBBF-PCD 器件, 可以通过直接倍频的方法产生 193 nm 谐波光, 避免了利用 LBO 或 CLBO 晶体采用和频等一系列复杂的过程来产生 193 nm 的激光输出, 更加方便快捷。

## 5 总结

KBBF 族晶体(包括 KBBF, RBBF, CBBF)作为一类重要的非线性光学晶体, 由于其可以通过直接倍频的方法产生波长短于 200 nm 的全固态深紫外相干光源, 在先进仪器、微纳加工、光刻技术等领域都具有广阔的应用前景。2009 年英国《自然》杂志以“中国藏匿的晶体”为题, 对 KBBF 晶体进行了详细报道, 他们认为中国实验室成为这种具有重大科学价值的晶体的唯一来源, 表明中国在材料科学领域的实力日益增强。

## 参考文献 References

- [1] Chen C T, Wu B, Jiang A, *et al.* A New Ultraviolet SHG Crystal  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  [J]. *Sci Sin B*, 1985(6): 235 - 243.
- [2] Chen C T, Wu Y, Jiang A, *et al.* New Nonlinear-Optical Crystal:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [J]. *J Opt Soc Am*, 1989, B6(4): 616 - 621.
- [3] Wu Y C, Sasaki T, *et al.*  $\text{CsB}_3\text{O}_5$ : A New Nonlinear Optical Crystal [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(21): 2 614 - 2 615.
- [4] Mori Y, Kuroda I. New Nonlinear Optical Crystal: Cesium Lithium Borate [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67 (13): 1 818 - 1 820.
- [5] Driscoll T A, Hoffman H J, Stone R E. Efficient Second-Harmonic Generation in KTP Crystals [J]. *J Opt Soc Am B*, 1986, 3(5): 683 - 686.
- [6] Luh Y S, Fejer M M, Byer R L, *et al.* Stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  Single-Crystal Fibers for Nonlinear Optical Applications [J]. *J Cryst Growth*, 1987, 85 (1-2): 264 - 269.
- [7] Chen C T, Wang Y. New Development of Nonlinear Optical Crystals for the Ultraviolet Region with Molecular Engineering Approach [J]. *J Appl Phys*, 1995(77): 2 268 - 2 272.
- [8] Chen C T, Xu Z Y. 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): 2 930 - 2 932.
- [9] Chen C T, Watanabe S, Xu Z Y, *et al.* *Recent Advances of Deep and Vacuum-UV Harmonic Generation with New Borate Crystals* [R]. Baltimore Maryland: CLEO/QELS, 2003.
- [10] Ye N, Tang D. Hydrothermal Growth of  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  Crystals [J]. *J Cryst Growth*, 2006, 293: 233 - 235.
- [11] Mcmillen Colin D, Kolis J W. Hydrothermal Crystal Growth of  $\text{ABe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs, Tl}$ ) NLO Crystals [J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310: 2 033 - 2 038.
- [12] Wen Xiaohong (温小红). *Synthesis, Growth and Properties of*

