

深紫外非线性光学晶体及全固态深紫外相干光源研究进展

王晓洋 刘丽娟

Research progress of deep-UV nonlinear optical crystals and all-solid-state deep-UV coherent light sources

WANG Xiao-yang, LIU Li-juan

引用本文:

王晓洋, 刘丽娟. 深紫外非线性光学晶体及全固态深紫外相干光源研究进展[J]. *中国光学*, 2020, 13(3): 427–441. doi: 10.3788/CO.2020-0028

WANG Xiao-yang, LIU Li-juan. Research progress of deep-UV nonlinear optical crystals and all-solid-state deep-UV coherent light sources[J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(3): 427–441. doi: 10.3788/CO.2020-0028

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/CO.2020-0028>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型有机晶体及超宽带太赫兹辐射源研究进展

Advances in organic nonlinear crystals and ultra-wideband terahertz radiation sources

中国光学. 2019, 12(3): 535 <https://doi.org/10.3788/CO.20191203.0535>

深海光学照明与成像系统分析及进展

Analysis and research progress of deep-sea optical illumination and imaging system

中国光学. 2018, 11(2): 153 <https://doi.org/10.3788/CO.20181102.0153>

Na₅[B₂P₃O₁₃]晶体的紫外-远红外光谱分析

Analysis of ultraviolet-far-infrared spectra of Na₅[B₂P₃O₁₃] crystal

中国光学. 2019, 12(5): 1118 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.1118>

瓦级319nm单频连续紫外激光的实现及铯原子单光子Rydberg激发

Realization of a watt-level 319-nm single-frequency CW ultraviolet laser and its application in single-photon Rydberg excitation of cesium atoms

中国光学. 2019, 12(4): 701 <https://doi.org/10.3788/CO.20191204.0701>

远红外固体激光器研究进展

Research progress of far-infrared solid-state lasers

中国光学. 2018, 11(6): 889 <https://doi.org/10.3788/CO.20181106.0889>

LD面阵侧面泵浦Nd:YAG晶体吸收光场研究

Absorption light field of side-pumped Nd:YAG crystal in LD planar arrays

中国光学. 2018, 11(2): 206 <https://doi.org/10.3788/CO.20181102.0206>

深紫外非线性光学晶体及全固态深紫外相干光源研究进展

王晓洋*, 刘丽娟

(中国科学院理化技术研究所 北京人工晶体研究发展中心, 北京 100190)

摘要:全固态深紫外相干光源在前沿科学、高技术等领域均有重要应用。产生全固态深紫外相干光源的一种有效而可行的技术途径是将商业化的可见、近红外全固态激光作为基频光源,通过非线性光学晶体的多级变频技术产生深紫外激光。本文系统地介绍了深紫外非线性光学晶体及全固态深紫外相干光源的研究进展。主要以KBBF晶体为代表,详细介绍了发现KBBF晶体的过程,晶体生长技术,棱镜耦合器件技术,KBBF晶体的主要光学性质以及产生深紫外相干光源的能力,同时证实了KBBF晶体是目前能使用直接倍频方法实现深紫外激光输出的非线性光学晶体。此外,文中还详细介绍了基于KBBF晶体及棱镜耦合技术的深紫外相干光源的应用情况,尤其是在超高分辨率光电子能谱仪方面的应用及取得的重要成果。最后,展望了深紫外非线性光学晶体及全固态深紫外激光技术的发展方向。

关键词:深紫外非线性光学晶体;深紫外激光;KBBF;晶体生长

中图分类号:O734

文献标志码:A

doi: 10.3788/CO.2020-0028

Research progress of deep-UV nonlinear optical crystals and all-solid-state deep-UV coherent light sources

WANG Xiao-yang*, LIU Li-juan

(Beijing Center for Crystal Research & Development, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

* Corresponding author, E-mail: xywang@mail.ipc.ac.cn

Abstract: All-solid-state deep ultraviolet coherent light sources have important applications in frontier science, high technology and many other fields. An effective and feasible technical approach is to use commercially available visible and near-infrared all-solid-state lasers as the fundamental frequency light source to generate a deep ultraviolet laser through cascaded frequency conversion using nonlinear optical crystals. This paper reviews the research progress of deep ultraviolet nonlinear optical crystals and all-solid-state deep ultraviolet coherent light sources. Taking KBBF crystals as the representative example, their discovery, crystal

收稿日期:2020-02-24; 修订日期:2020-03-30

基金项目:国家自然科学基金重大科研仪器研制项目(No. 21527804)

Supported by Project of Major Scientific Instruments by National Natural Science Foundation of China(No. 21527804)

growth, corresponding prism-coupled device technology, main optical properties, and ability to generate deep ultraviolet coherent light are each introduced. It was proven that KBBF crystals are excellent nonlinear optical crystals that can achieve deep ultraviolet laser output through direct frequency doubling. The applications of deep ultraviolet coherent light sources based on KBBF crystals and prism-coupled technology are discussed, with special focus given to ultra-high resolution photoelectron spectrometers. Finally, the future direction of the development of deep ultraviolet nonlinear optical crystals and all-solid-state deep ultraviolet laser technology are given.

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

1 引 言

激光是基本原子、分子受激发射放大而产生的一种相干辐射,其基本受激辐射理论由爱因斯坦于 1917 年提出。自 1960 年世界第一台激光器问世以来,激光作为 20 世纪的重大发明而被世界各国列为重点发展的先进技术之一,这是由于激光是一种全新的光源,具有前所未有的性能,可以促进生产技术、国民经济和科学技术的发展,具有划时代意义。60 多年来,与激光相关的理论和技术发展迅猛,已形成多个新兴学科,如超快激光学、激光化学、量子光学、激光光谱学等,相应地发展了多个交叉应用技术,如光电技术,激光加工,激光检测与计量,激光全息,激光雷达,激光制导,激光医疗,激光分离同位素,激光可控核聚变,激光武器等。这些交叉技术与新学科的出现,大大推动了传统产业和新兴产业的发展,甚至实现产业的整体升级,如激光显示^[1-2]。各个波长的激光有各自不同的用途,遗憾的是,由于受限于激光介质的能级,目前还只能得到少数波段的激光。最成熟的固体激光器是发射波长为 1 064 nm 的钕离子激光器。此外,还有掺钛蓝宝石(简称钛宝石)激光器,其优点是在 680~1 000 nm 内可调谐输出激光,如果需要的话,也可以追求单个波长的高功率输出,这给实际应用提供了极大方便。

本文把波长短于 200 nm 的激光称为深紫外激光,该相干光源在用于制备集成电路的 193 nm 光刻技术、微纳精细加工、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方面有着重要应

用。有几种方法可以产生深紫外激光,分别是准分子激光、气体高次谐波/四波混频、自由电子激光器和非线性光学晶体变频。对具体应用而言,这几种光源各有优缺点。准分子激光器的主要问题是波长单一,几乎不能调谐,光束质量差,工作稳定性差,寿命短,需定期更换有毒气体,操作十分不便;气体高次谐波/四波混频激光效率极低,设备体积大,造价高,输出功率极小,且波长很难调谐;自由电子激光器技术上尚不成熟,体积巨大,造价很高,光源相干性低。长期以来,激光界以获得光束质量高,线宽窄(即每个光子的能量精度高)的实用化深紫外激光源为重要目标,然而,以上 3 种技术途径都不令人满意。一条有效且可行的技术途径是将目前商业化的高功率可见、近红外全固态激光作为基频光源,通过非线性光学晶体的多级变频技术产生深紫外激光。非线性光学晶体是激光科学与技术发展的核心材料,被广泛用于激光的频率转换和激光调制。因此,实现深紫外相干光源的关键是要寻找实用化的深紫外非线性光学晶体,本文即为能通过倍频方法产生深紫外激光的非线性光学晶体。

本文介绍了非线性光学的基本原理和实现方法,叙述了非线性光学晶体的发展历程,常用的非线性光学晶体及其应用范围,重点介绍了目前唯一实用化的深紫外非线性光学晶体氟硼铍酸钾($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, KBBF),包括其发现历程、晶体生长、光学性能、棱镜耦合器件技术、产生深紫外相干光源的能力以及在研制前沿科学仪器方面的应用。最后,总结并展望了深紫外非线性光学晶体及深紫外全固态激光技术未来的一些发展方向。

2 深紫外非线性光学晶体发展概况

2.1 非线性光学晶体

非线性光学是激光器实现之后迅速发展起来的学科。1961年, Franken发现了石英晶体中的光学二阶谐波现象^[3], 实际就是一个倍频效应, 其利用波长为 694.2 nm 的红宝石激光通过石英晶体得到了波长为 347.1 nm 的倍频相干辐射。此后光学和频^[4]、受激拉曼效应^[5]和光学参量放大和振荡现象^[6]相继被发现。基于这些发现, 科学家在 60 年代初中期建立了以介质极化和耦合波方程为基础的非线性光学理论^[7]。

70 年代以来, 非线性光学效应逐步得到应用, 主要是利用非线性光学晶体扩展激光波长范围和发展各种波段的可调谐激光, 如: 倍频、和频、多级倍频获得短波长激光; 通过差频产生红外激光; 通过光参量振荡产生可调谐激光等。这方面的研究和材料研究结合紧密, 因此, 人们发现了多种非线性光学晶体。

从理论上讲, 非线性光学晶体至少要首先满足 3 个基本条件: (1) 在结构上必须是非中心对称的, 具有二阶非线性光学效应; (2) 在所应用的波段必须透明; (3) 要有较大的双折射, 能实现相位匹配。第三条可以简单地认为满足基频光和倍频光的折射率相等, 即光的传播速度相等。这在各向同性的介质中是不可能的, 但在各向异性晶体中的某些方向是有可能的, 这些方向叫做相位匹配方向。倍频器件通常要沿着相位匹配方向进行切割和加工。在以上 3 个条件的基础上, 再寻找和制备非线性效应大, 抗光损伤阈值高, 晶体物化性能好, 晶体易于制备加工等特性的非线性晶体。

上世纪 60 年代到 80 年代, 非线性光学晶体的探索主要由美国主导, 当时有两大类非线性光学晶体, Bell 实验室发现的具有(NbO₆)₂氧八面体配位的铌酸盐晶体的代表 LiNbO₃ 和由杜邦公司发现的磷酸盐晶体的代表 KTiOPO₄(简称 KTP)。

上世纪 70 年代以来, 陈创天院士发展了“非线性光学效应的阴离子基团理论”^[8], 直观地阐明

了紫外-可见-近红外无机非线性光学晶体的内在机理, 为新晶体探索指明了结构选型方向。继而, 80 年代, 陈创天研究组率先在硼酸盐中发现了一系列以 β -BaB₂O₄(简称 BBO)^[9] 和 LiB₃O₅(简称 LBO)^[10] 为代表的性能优异的非线性光学晶体, 解决了近红外激光向可见、近紫外波段的倍频转换, 有力促进了激光技术的发展。BBO 和 LBO 也被誉为“中国牌”晶体, 并实现了商业化。目前, 虽然也有不少实现了紫外激光输出的非线性光学晶体^[11], 但实现了商业化的晶体只有 KTP、BBO 和 LBO 等寥寥几种。这些成就奠定了中国在国际晶体界的地位。这几种晶体使人们可以利用商业化的钕离子近红外(~1 064 nm 或 1 053 nm^[12]) 固体激光实现可见到近紫外波段的激光输出。

2.2 深紫外非线性光学晶体的判定条件

人类探索未知领域的兴趣是无穷的, 下一步自然就是实现深紫外波段激光的输出, 这有赖于寻找和发现深紫外非线性光学晶体。陈创天提出从非中心对称晶体中按下述两个基本条件进行筛选: (1) 紫外吸收截止边必须要足够短, 即短于 200 nm, 越短越好; (2) 必须具有较大的双折射率, 从而能实现宽波段的相位匹配。

这两个条件综合决定了非线性光学晶体能倍频输出的最短激光波长。表 1 列出了基本的非线性光学晶体及它们的性能。可见, 除了 KBBF 和它的同族晶体 RbBe₂BO₃F₂(简称 RBBF) 外, 其它晶体的最短倍频波长都在 200 nm 以上, 这是因为它们不能同时满足上述两个要求。其中, 有 2 个极端的例子, BBO 晶体的双折射率最大, 但是 BBO 的紫外吸收截止边为 189 nm, 非常接近 200 nm, 不够短。由于在截止边附近通常存在严重的色散, 所以, 即使双折射再大也不能满足相位匹配条件, BBO 的最短倍频波长是 205 nm。LBO 则是另一个极端例子, 其紫外吸收截止边能到 150 nm, 但是双折射太小, 其最短倍频波长只能到 278 nm。而 KBBF 和 RBBF 的双折射适中, 但是紫外吸收截止边很短, 均在 150 nm 附近, 它们的最短倍频波长分别达到了 161 nm 和 170 nm。

对于材料学家来说, 最短倍频输出波长越短,

寻找这样的非线性光学晶体难度越大,但对于激光技术来说,利用这样的非线性光学晶体容易实现短波长激光输出。例如,使用 KBBF 晶体,只需要用单一光源通过倍频(级联)就可以实现深紫外激光输出,这使得深紫外激光的实用化成为可能。当然,也可以通过非线性光学晶体的和频实现深紫外激光输出^[14-15],但这在技术上实现起来

难度非常大,因为其需要一个短波长激光源(波长接近 200 nm,不易获得)和一个长波长激光源,这两个光源通常无法起源于同一光源,所以在和频时对时间、空间和偏振的同步性要求非常严格,导致技术方案非常复杂,很难实用化和商品化。在 KBBF 晶体实用化之前,获取 200 nm 以下的全固态深紫外激光是激光界的一道壁垒^[16]。

表 1 常见非线性光学晶体性能^[13]Tab. 1 The properties of common nonlinear optical crystals^[13]

晶体	点群	透过范围/nm	双折射 $\Delta n@1064\text{ nm}$	倍频系数 $d_{ij}/\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$	最短倍频波长/nm
KTP	mm2	350~4 500	0.089	$d_{31}=1.4$	500
BBO	3 m	189~3 300	0.12	$d_{22}=1.6$ $d_{31}=0.96$	205
LBO	mm2	150~2 600	0.04	$d_{32}=1.04$ $d_{33}=0.06$	278
CBO	222	166~3 400	0.053	$d_{14}=1.15$	273
CLBO	$\bar{4}2\text{ m}$	180~2 750	0.05	$d_{36}=0.95$	238
KABO	32	180~3 780	0.068	$d_{11}=0.48$	225
KBBF	32	147~3 660	0.080	$d_{11}=0.49$	161
RBBF	32	151~3 500	0.075	$d_{11}=0.45$	170

2.3 深紫外非线性光学晶体研究现状

探索新的深紫外非线性光学晶体已经成为当前研究热点。人们以大量已知化合物和合成的新化合物作为研究对象,以期发现新的有应用前景的深紫外非线性光学晶体。基本原则就是根据前述晶体结构、透过率和折射率进行筛选。如果能制备得到厘米级单晶,这一切都不成问题,因为晶体的紫外吸收截止边和折射率这两个表征光学性质的指标均可通过实验测量得到精确值,而只要得到了准确的折射率数据,就可以计算出新晶体最短倍频波长所能达到的理论极限。

实际上,对于大单晶的制备,在技术上存在着很大困难,人们最初往往只能通过高温固相反应法(少数也可采用水热法^[17])合成晶态的粉末,晶粒尺寸在几到几十微米量级。通过选取其中的小单晶(小于 1 mm)即可搜集结构衍射数据,判定其结构,得知其是否具有非线性光学效应。在此基础上,还可以利用 Kurtz 发明的粉末倍频方法^[18]

估算出该晶体的非线性光学效应的强弱,并初步判断其能否在可见光区域实现相位匹配。但如果要确定它是不是深紫外非线性光学晶体,则还要看是否满足紫外吸收截止边和双折射这两个基本条件。有一个变通方案是通过测量新晶体粉末的反射光谱来推断其紫外吸收截止边,但是这个方法只能测到 200 nm,如果紫外吸收截止边小于 200 nm,那么无法获知具体数值。对于新晶体折射率数据,在没有大单晶的情况下,可以通过理论计算的方法得出大致数据,但是计算结果的精度不能保证。通过以上步骤大致可以判断一个新晶体是否有应用潜力。然而,如果要准确表征新晶体性能并评估其应用前景,那么还需生长出高光学质量的大单晶并加工成器件,进行多次激光倍频实验。综上所述,一个新晶体从发现到能实用化或商业化,路程十分漫长,需要长期艰苦卓绝的探索。这也是非线性光学晶体发展了 50 余年,到目前为止能取得商业化应用的还只有 KDP、

LiNbO₃、KTP、BBO 和 LBO 等寥寥几种的原因。

近年来,关于深紫外非线性光学新晶体的探索非常火热,人们发现了多种具有深紫外激光输出潜力的新晶体,如 ABF^[19]、CBF^[20]、ABBF 和 γ -BBF^[21] 等,其中经过理论计算, γ -BBF 的深紫外非线性光学性能可能要超过 KBBF 晶体。但是,以上这些新晶体都还没有生长出大单晶,更没有进行过严格的性能测试和激光倍频实验验证。

目前经过实验证明是深紫外非线性光学晶体的只有两种,KBBF^[22] 和 RBBF^[23],它们都可以通过直接倍频实现深紫外激光输出(参见表 1)。鉴于 KBBF 晶体的综合性能好于 RBBF,故本研究重点聚焦于前者。经过中国科学家的努力,KBBF 晶体已经实用化,并在先进科学仪器研制方面取得了很好的实际效果。

3 KBBF 晶体的发现和生长

3.1 KBBF 晶体的发现

晶体结构决定其性能。在这一原则下,陈创天院士分析了前述两个极端例子(BBO 和 LBO)的晶体结构,这两种晶体都不能通过直接倍频的方法产生深紫外倍频光。BBO 晶体的基本结构单元(B₃O₆)³⁻基团的能隙比较窄,导致该晶体的紫外截止边只能达到 189 nm,限制了此晶体在深紫外光谱区实现倍频光输出的能力;而 LBO 晶体的紫外吸收截止边可达到 150 nm 左右,满足了作为深紫外非线性光学晶体的第一个条件,但由于其结构中(B₃O₇)⁵⁻基团在空间形成一个(B₃O₅)_{n→∞}的无穷链,此链与 Z 轴方向的夹角几乎为 45°,使该晶体的双折射率只有 0.04~0.05,由于这么小的双折射率不能用倍频方法实现深紫外倍频光输出,故不能满足第二个条件。LBO 的同族晶体 CsB₃O₅(简称 CBO)和 CsLiB₆O₁₀(简称 CLBO)也是由于类似原因不能通过直接倍频方法实现深紫外谐波输出。

鉴于此,上世纪 80 年代至 90 年代,陈创天院士基于非线性光学效应的阴离子基团理论提出在无对称中心的硼酸盐中优选(BO₃)³⁻基团作为结构单元,以寻找深紫外非线性光学晶体,这种晶体需要满足的主要条件为:(1)(BO₃)³⁻互相连接组成

共平面的网络结构,以获得大的双折射率^[24];(2)(BO₃)³⁻密度要尽量大且排列一致,以产生较大的倍频系数^[25];(3)(BO₃)³⁻终端氧悬挂键必须除去^[26]。

之后,陈创天院士的学生李如康提出,如果终端氧与铍等原子结合,形成铍硼酸盐,其在所有硼酸盐中将具有最短的紫外吸收截止波长,是真空紫外(指波长小于 185 nm)非线性光学晶体材料的最佳候选者^[27]。基于这一思路,他发现无机化合物数据库中由前苏联科学家 Batsanova 等报道的 KBe₂BO₃F₂(KBBF)单晶结构满足上述结构要求^[28]。其结构如图 1(彩图见期刊电子版)所示,KBBF 晶体属单轴晶系,R32 空间群,单胞参数如下: $a=b=0.442\ 7(4)$ nm, $c=1.874\ 4(9)$ nm, $Z=3$,(BO₃)³⁻基团排列一致,形成(Be₂BO₃F₂)六元环基本结构单元,组成共平面的网络结构。

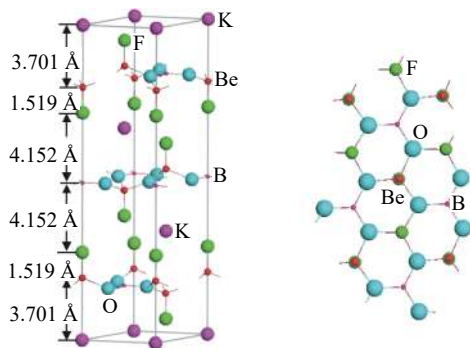


图 1 KBBF 晶体结构

Fig. 1 Structure of KBBF crystal

其后,陈创天院士的学生夏幼南等合成了 KBBF 粉末,并生长了片状小单晶,经粉末倍频效应测试,粗略估出双折射率大小,并于 1995 年预言 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^[29-30],甚至有可能实现 Nd 离子激光的六倍频 177.3 nm 谐波光输出。

1996 年,陈创天院士等详细测定了 KBBF 晶体的可相位匹配特性,和许祖彦合作,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^[31],再一次预言 KBBF 晶体能够实现 Nd 离子激光的六倍频 177.3 nm 谐波光输出。这是首次突破了全固态激光 200 nm 的壁垒,也证实了 KBBF 是一个深紫外非线性光学晶体。

3.2 晶体生长

在获知了 KBBF 晶体优秀的深紫外倍频特性后,随之而来的一个难题是生长高质量大尺寸晶体。KBBF 为非同成分熔融化合物,可以用助熔剂法和水热法两种方法来生长晶体。KBBF 晶体单胞结构特征明显,如图 1 所示,单胞中 ($\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$) 沿 a - b 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 KBBF 具有很强的层状习性,在晶体生长上表现为沿 c 轴方向很难长厚,一般只能获得厚度不到 1 mm 的薄片状晶体。在力学性能上表现为晶体沿 a - b 平面解离特别严重,故无法沿相位匹配方向斜切割加工成器件。

晶体生长通常都是通过引入籽晶实现的,从助熔剂中析出的溶质(和晶体成分相同)在籽晶上定向凝固形成一个大的单晶。KBBF 晶体有一个特殊的生长习性,析出的溶质很难在籽晶上生长,而是会在熔体中别处自发成核并长大。所以,目前采用助熔剂法生长 KBBF 只能是自发成核,这给生长大尺寸高质量晶体带来了极大的困难。这是因为自发成核通常会生成无数个晶核,每个晶核都会长大,最后得到的是成百上千个小晶体,它们的尺寸不足以切割出器件。此外,自发成核生长工艺不能像下籽晶那样通过籽晶的旋转加强熔体对流、加强物质运输和热量运输,而且生成态晶体中包含许多包裹体,从而影响了晶体的光学质量。经过近 20 年的努力,晶体生长不断取得突破。陈创天组和山东大学晶体所合作,2002 年得到了 1.8 mm 厚的大块 KBBF 单晶^[32]。本课题组继而发展了一种“局域自发成核生长技术”,保证了初始成核大概率为单核,减少了晶体生长过程中自

发成核的数目,使得最终长成的晶体几乎近于一块大单晶^[33],如图 2 所示。由图 2 可知,只是在边缘粘着一些由次生成核生长的小晶体。此外,通过优化工艺参数,增大了晶体厚度,沿 c 轴方向的厚度突破了 4 mm。但是,由于 KBBF 晶体解离习性严重,其仍旧不能进行斜切割加工。后文叙述的棱镜耦合技术可以避免斜切割,实现相位匹配,至今仍是用 KBBF 晶体制作器件的唯一可行方法。

近几年,人们也开始尝试采用水热法生长 KBBF 晶体^[34-35]。本课题组和中国有色桂林矿产地质研究院合作,用水热法生成了 KBBF 晶体,发现在 100 MPa 的高压水热条件下,晶体层状习性明显减轻^[36],晶体 c 轴方向厚度达到了厘米级(图 3)。但遗憾的是,实验发现水热法生成的 KBBF 晶体的倍频性能很弱,倍频转换效率比熔剂法晶体低了 1~2 个数量级,难以应用。针对这个问题,本课题组和陈小龙课题组合作,经过深入研究,首次发现水热法 KBBF 晶体中存在一个新相,结构为 $R\bar{3}c$,具有对称中心而非非线性光学效应。如图 4(彩图见期刊电子版)所示, $R\bar{3}c$ 与原结构 $R32$ 十分相似,只是每层间的 (BO_3) 基团相对旋转了 60° ,从而抵消了非线性光学效应, $R\bar{3}c$ 的晶格单胞也由此在 c 轴方向扩展了一倍,才能表达这个新的周期单元。研究还发现,水热法制备的 KBBF 晶体沿 c 轴方向存在层错,由 $R32$ 和 $R\bar{3}c$ 两个结构沿 c 轴方向交替堆积,而 $R32$ 结构所占比例低于 20%,因此,晶体整体显示出很弱的非线性光学效应^[37]。本结论已被国外同行用中子衍射方法证实^[38]。由于水热法制备的 KBBF 晶体存在本征的结构问题,到目前为止,可实用化的仍是助熔剂法生长的 KBBF 晶体。

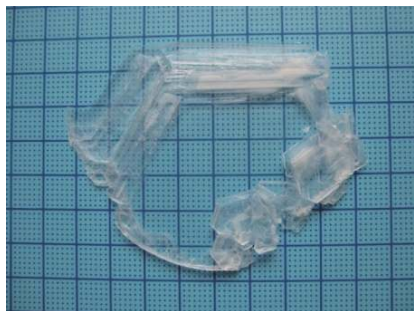


图 2 助熔剂法生长的 KBBF 晶体^[33]

Fig. 2 As-grown KBBF crystal using flux method^[33]

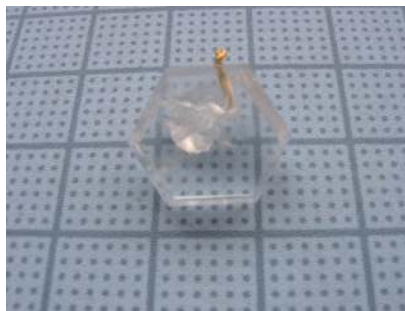


图 3 水热法生长的 KBBF 晶体

Fig. 3 As-grown KBBF crystal using hydrothermal method

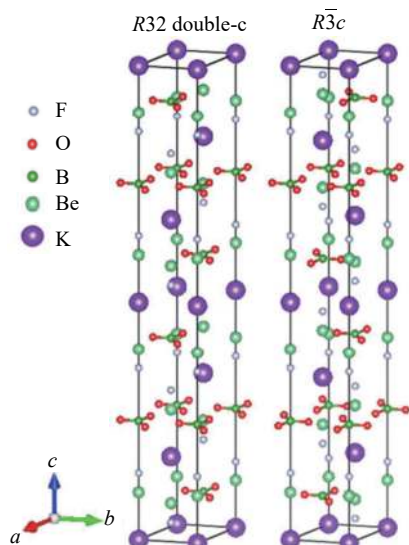


图4 水热法 KBBF 晶体中的两种结构

Fig. 4 Two structures in KBBF crystals using hydrothermal method

4 棱镜耦合技术

一般非线性光学晶体的相位匹配方向都不是沿着主轴的方向,因此,需要斜切割加工成器件。如前所述,KBBF 晶体有严重的层状习性,表现为非常易于沿着 a - b 平面解理,且晶体越厚越容易解理,导致无法斜切割加工器件。

另外,有一种所谓的“斜入射”法,可不用切割加工就能使器件实现相位匹配,具体为让基频光斜入射到非线性光学晶体里面,调整入射角大小使得晶体中的通光方向正好是相位匹配方向。但是这种方法的缺点是对过大的相位匹配角无法实现相位匹配。而一般来说,倍频光波长越短,相位匹配角越大。经过计算可知,对于 KBBF 晶体,斜入射最多只能实现 235 nm 倍频光输出,这是由于界面两侧的光疏介质(空气)和光密介质(晶体)的折射率决定了无法输出更短的倍频波长。但是 KBBF 晶体的优势却正是可以输出短波长倍频光。

受斜入射原理的启发,陈创天和许祖彦想到可以改变入射角这一侧的介质,并提出了一种棱镜耦合技术 (prism-coupled technique)^[39],制作了棱镜耦合器件,如图 5(彩图见期刊电子版)所示。他们使用折射率和 KBBF 接近且能透过深紫外光的材料(紫外熔融石英或氟化钙晶体),和

KBBF 晶体的前后两个表面实现光胶,其中棱镜的顶角就是相位匹配角。这样不用沿相位匹配角切割 KBBF 晶片即可实现相位匹配,只需沿着 a 方向将 KBBF 晶体切割成条状的晶坯(图 6),这一技术对 KBBF 晶体的实际应用起到了重要的作用。

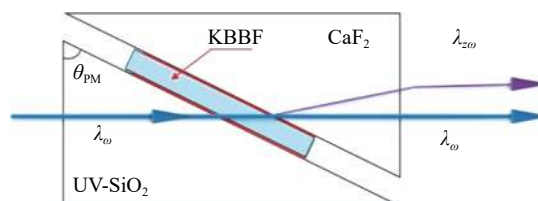


图5 棱镜耦合器件的原理图

Fig. 5 Principle diagram of prism coupled device

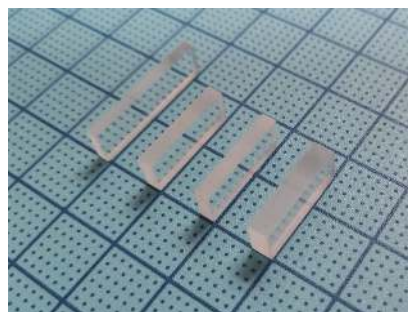
图6 沿 a 方向切割的 KBBF 晶坯Fig. 6 Crystal blank of KBBF cut along the a axis

图 5 所示的这种三明治结构的棱镜耦合器件 (Prism-Coupled Device, PCD) 有一个无法克服的弱点,即激光在 2 个光胶界面(图 5 中红线所示)上的损耗比较大,降低了器件的抗光损伤阈值,影响器件在中高功率激光系统中的使用。基于此,本课题组又研制了第二代深度光胶的 PCD,即通过在晶体及棱镜表面镀一层过渡层后再进行光胶,这样可以有效去除接触面的杂质和缝隙,实现更紧密的光胶,有利于提高器件的透过率和抗激光损伤阈值。

到目前为止,所有有效的深紫外激光输出都是基于 KBBF-PCD 实现的。

5 KBBF 晶体的性能和深紫外激光输出

5.1 KBBF 晶体的光学性能

KBBF 晶体具有很宽的透光范围,在目前所

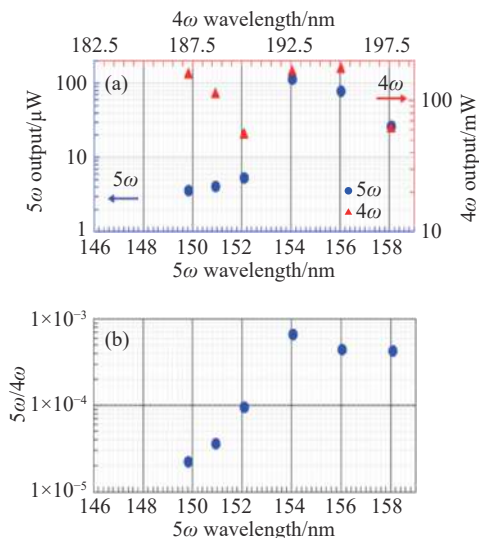


图 8 (a) 钛宝石激光四倍频输入功率和五倍频输出功率^[41]; (b) 五倍频功率和四倍频功率比值^[41]

Fig. 8 (a) 5ω output power and the 4ω input power for titanium sapphire laser^[41]; (b) the ratio of the 5ω output power to the 4ω input power^[41]

在最短倍频波长方面, 代世波等用 1 319 nm 的纳秒 Nd:YAG 基频激光源经三级倍频实现了八倍频 165 nm 的激光输出^[43], 这是截止到目前通过直接倍频所实现的最短波长输出。图 9(彩图见期刊电子版)是光路示意图, 前两级倍频用了 2 块 LBO 晶体, 最后一级倍频用的是特殊设计的 KBBF-PCD。图 10 是该器件实物图, 其后棱镜采用了布儒斯特角切割, 使得倍频光几乎能 100% 输出。短波长有效输出的实现还依赖于 KBBF 晶体的光学质量, 尤其是短波长区域的透过率, 该实验使用厚度为 1.05 mm 的 KBBF 晶体在 165 nm 处的透过率达 60%, 最终 165 nm 处的功率输出达到 2.14 mW(图 11)。这个深紫外激光源已经用于高分辨 ARPES, 还可用于拉曼光谱仪。

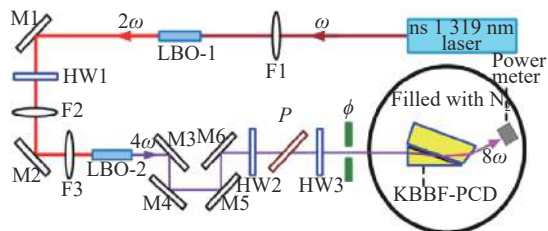


图 9 165 nm 激光输出光路示意图^[43]

Fig. 9 Schematic diagram of frequency conversion system with the output wavelength of 165 nm^[43]

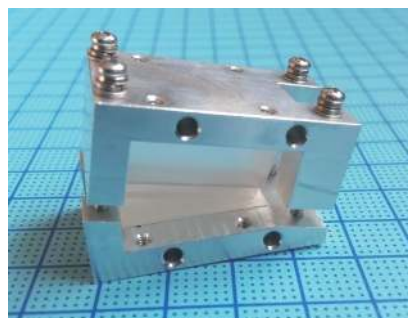


图 10 后棱镜为布儒斯特角切割的器件实物图

Fig. 10 Physical graph of KBBF-PCD with a Brewster cut back prism

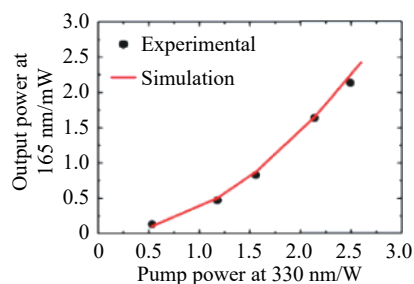


图 11 165 nm 倍频光功率和 330 nm 激光输入功率的关系^[43]

Fig. 11 DUV output power at 165 nm versus UV pump power at 330 nm^[43]

近年来, 随着 KBBF 晶体质量提高, 厚度增大, 以及激光热管理技术的提高, 深紫外激光输出功率不断增大。2015 年, 本课题组使用深度光胶 KBBF-PCD 实现了钕离子激光六倍频 177.2 nm 输出^[46]。深度光胶棱镜耦合器件示意图如图 12(a) 所示, 在 CaF₂ 棱镜和 KBBF 晶体之间镀 SiO₂ 膜, 作为过渡层, 使得两个界面的结合力更牢固, 从而使器件的抗激光损伤阈值提高了 3 倍。之后, 又设计了水冷的 KBBF 棱镜耦合器件, 实物照片见图 12(b)。

通过实验实现了 200 mW 的 177.3 nm 激光输出, 转换效率为 2.05%, 稳定输出功率达到 72 mW^[46], 实验结果如图 13 所示。

在 193 nm 激光方面, KANAI 等采用重复频率为 5 kHz, 脉宽为 340 ps 的钛宝石激光器, 通过 KBBF-PCD 对 774 nm 波长光的输入实现了四倍频(193 nm)输出, 最高输出功率达 1.05 W^[47], 这预示着 KBBF-PCD 有着极具吸引力的工业应用前景。瓦级 193 nm 全固态深紫外激光源可作为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 准分子激光器,这对于光刻技术的发展具有革命性的意义。

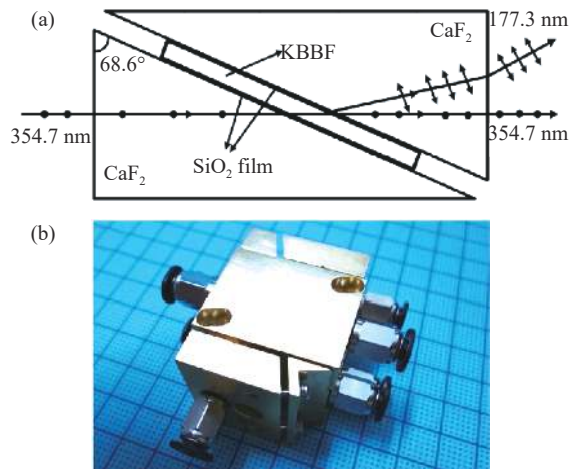


图 12 (a) 深度光胶棱镜耦合器件示意图及 (b) 带铜制水冷套的棱镜耦合器件^[46]

Fig. 12 (a) Schematic diagram of the deep-bonding KBBF-PCD and (b) copper water-cooled holder of KBBF-PCD^[46]

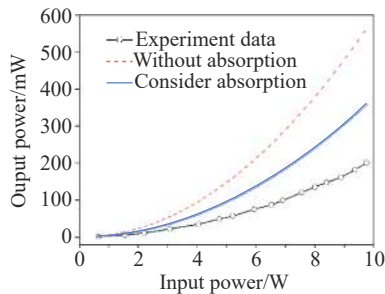


图 13 177.3 nm 倍频光功率和 354.7 nm 激光输入功率的关系(圆圈),实线(晶体有吸收)和虚线(晶体无吸收)为理论值^[46]

Fig. 13 The 177.3 nm output power as a function of the input power (open circles); theoretical output values are shown as the solid line (with absorption) and the dashed line (without absorption), respectively^[46]

在激光运转方式上,德国 Toptica 利用我们提供的特制 KBBF-PCD,采用腔内倍频(光路图见图 14,彩图见期刊电子版),实现了波长为 193 nm,功率为 15 mW 的连续波输出(图 15),长时间输出功率达到 8 mW^[48]。

这种连续波深紫外光源也可用于高分辨 ARPES,其比脉冲式激光更具优势。但是连续波

深紫外激光实现起来难度较大,且受目前技术水平的限制,波长只能短到 190 nm 附近。这种连续波深紫外激光源在直写式光刻、激光光谱学和计量学方面都大有用处。

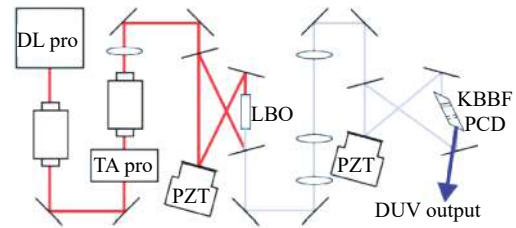


图 14 连续波 193 nm 的光路示意图^[48]

Fig. 14 Schematic diagram of optical path of the 193 nm laser source^[48]

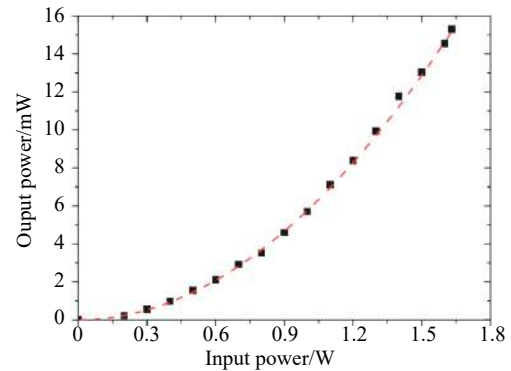


图 15 193 nm 倍频光功率和 386 nm 激光输入功率的关系^[48]

Fig. 15 Output power of 193 nm versus pump power at 386 nm laser^[48]

6 全固态深紫外激光的应用

6.1 全固态深紫外相干光源的优势

深紫外全固态激光源是基于 KBBF 晶体而发展出来的。历经 30 年的发展, KBBF 晶体生长技术已经获得很大突破,棱镜耦合器件的制作水平也在不断提高,我们拥有棱镜耦合技术的专利^[49],正推动 KBBF 晶体走出实验室向实用化和商品化发展。目前的技术水平已经可以获得 mW 量级平均功率的可调谐激光源,其可长期稳定地输出 177.3 nm 及短于 200 nm 的激光。许祖彦团队用我们提供的 KBBF-PCD 研制了上述两个系列的精密化/实用化全固态深紫外激光源^[50],可以满足各类先进科学仪器的需求。

全固态深紫外激光源最先应用在光电子能谱仪上,它是在 Einstein 光电效应定律的基础上发展起来的科学仪器,其特点是能测定固态中电子的能量、动量和电子的自旋,也就是说原则上利用其能够完全确定电子在晶格中的状态波函数 $\psi(E, k, s)$ 。光电子能谱仪在凝聚态物理及高温超导等领域均有重要作用。在全固态相干光源产生以前,光电子能谱仪的光源主要是同步辐射光源和气体放电光源(主要是 He 灯的 $I\alpha$ 线)。这两种光源存在着若干缺点,主要表现在:

(1)能量分辨率低,都在 1.0 meV 以上。而很多固态中奇异电子结构现象的研究,例如研究超

导材料在超导态时的电子结构,光子的能量精度都需要达到 1.0 meV 以下。利用这两种光源很难直接观察到超导能隙和 Cooper 电子对的形成。

(2)光子流通量只能达到 10^{12} 光子/秒,效率低。如果要使用同步辐射光源建造自旋分辨光电子能谱仪,其光电子信号比角分辨光电子信号要低 10^4 倍,因此建造非常困难。

(3)探测深度小,只能测量材料的表面电子态。

表 2 列出了全固态深紫外激光、同步辐射光源、气体放电光源各自的特性。由表 2 可知,全固态深紫外激光源能克服上述 3 个缺点,所以很快就被用于光电子能谱仪领域。

表 2 用于光电子能谱仪的 3 种深紫外光源比较^[50]

Tab. 2 The comparison of properties of three different DUV light sources applied to photoemission spectrometer^[50]

光源	全固态深紫外激光	同步辐射光源	气体放电光源
能量分辨率/meV	0.26	1~5	1.2
光子能量/eV	5.4~8	6~100连续变化	21.1(He)
运转方式	ns, ps, fs(1 Hz~1 GHz)	ns, ps,(5~500 MHz)	连续
光子流通量(photon/s)	10^{14} ~ 10^{15}	10^{10} ~ 10^{12}	$\sim 10^{12}$
光子流通量密度(photon/s·cm ²)	10^{19} ~ 10^{20}	10^{12} ~ 10^{14}	$< 10^{14}$
极化方向	可调	可调	无极化
探测深度/mm(表面/体效应)	10 体效应	0.5~2表面效应	~ 0.5 表面效应
成本	高	非常高	高

6.2 全固态深紫外相干光源的应用

全固态深紫外激光首先在光电子能谱仪上获得应用。东京大学物性所使用本课题组提供的 KBBF-PCD 于 2005 年建造了世界上第一台全固态深紫外光电子能谱仪(角积分模式,只能测量电子的能量)。这台仪器的电子态能量分辨率达到 0.36 meV,首次直接观察到了 CeRu₂ 超导单晶在超导态时超导能隙和 Cooper 电子对的形成^[51]。这一成果充分显示了全固态深紫外激光用于光电子能谱仪上的优势。

我国科学家利用基于 KBBF-PCD 的全固态深紫外激光源自主研发了包括深紫外激光光电子能谱仪、深紫外激光光发射电子显微镜、深紫外激光拉曼光谱仪等在内的 9 类先进仪器,使得这类仪器的分辨率成数量级的提高。科学家利用这

些先进仪器,开展了包括高温超导体、石墨烯等材料的研究,发现了很多新的物理现象,取得了很重要的研究成果。尤其值得一提的是,中国科学院物理所的周兴江组建立了包括角分辨、自旋分辨、光子能量连续可调和飞行时间分析器等在内的一系列的深紫外激光光电子能谱仪,并取得了很好的研究成果。下面将详细论述高温超导方面的最新研究进展。

1986 年,铜氧化物高温超导体的发现对凝聚态物理提出了许多根本性而又极具挑战性的重要问题。孟建桥等在铜氧化物高温超导体中直接观察到了费米口袋的存在,而且观察到费米口袋和费米弧的共存现象,这是当时的理论完全没有预计到的新情形。该研究结果对理解高温超导体奇异正常态的性质、检验和建立新的理论,具有

重要的推动作用^[52]。Bok 等利用深紫外激光角分辨光电子能谱具有超高精度的优势,发展了相关的理论和数值分析方法,第一次成功解析出铜氧化物高温超导体的配对关联谱函数,在理解高温超导体的电子配对机理方面取得重要突破。成功解析出铜氧化物高温超导体的配对关联谱函数,有助于理解高温超导体的电子配对机理^[53]。

硅烯在未来纳米电子学中具有更广阔的应用前景。但人们对附着在衬底上的硅烯体系中是否仍存在着狄拉克费米子存在着激烈的争论,已有的实验提供的结果也相互矛盾。直到冯娅等通过系统研究 Ag(111) 衬底上生长的(3×3)硅烯的电子结构,发现了由硅烯与 Ag(111) 相互作用产生的一种新型狄拉克锥结构,澄清了关于硅烯中狄拉克锥问题的争论^[54]。

张艳等系统地研究了 ZrTe₅ 的完整电子结构及其随温度的演化情况,首次观测到了 ZrTe₅ 中存在的温度诱导 Lifshitz 转变,解决了长期以来一直处于争论状态的反常输运行为的起源问题。首次给出了二维 ZrTe₅ 边缘态的角分辨光电子能谱证据,澄清了块材 ZrTe₅ 的拓扑本质。该工作为推动量子自旋霍尔效应的进一步研究和实际应用,以及对拓扑相变的相关研究,提供了重要信息^[55]。

刘德发等系统研究了块材 FeSe 中的超导电性和轨道之间的关系,直接测量了块材 FeSe 的超导能隙结构以及费米面的轨道特性,在 FeSe 超导体中,观测到各向异性差异特别大的超导能隙对称性;Γ 点的空穴型费米面主要由 d_{xz} 轨道组成,直接证明了在 FeSe 中的超导电性来源于 d_{xz} 轨道的电子配对。该研究揭示了 FeSe 中超导电性、向列相的形成和轨道的对应关系,为理解 FeSe 超导电性的起源提供了关键信息^[56]。

除了在先进科学仪器方面的应用,全固态深紫外激光在未来还将在若干基础研究领域发挥核心作用,例如:科学家提出利用太瓦深紫外激光源产生阿秒激光脉冲的新方法;利用 167 nm 连续波

激光源进行 Al 离子冷却,用于离子时钟定标,使测量精度从 10^{-16} s 提高到 10^{-18} s,等。而随着激光功率的提高,全固态激光还将逐步用于直写式光刻、激光光谱学和计量学等领域,甚至可以迈向工业领域。

由于 KBBF 晶体的重要性,Nature 期刊专门刊登了一篇题为“中国的晶体秘藏(China's crystal cache)”的文章,介绍了 KBBF 晶体发展^[57]。文章认为,在这个领域其他国家很难在短时间内缩小与中国的差距。这个论断充分显示了“中国牌”晶体研究的国际领先地位,也阐明了原始创新在前沿科学研究中的重要作用。

7 结 论

时至今日,真正可用的深紫外非线性光学晶体只有两种,而只有 KBBF 晶体实现了实用化。从最初 KBBF 晶体的发现,到攻克一系列难关,再到成功用于先进科学仪器,历经 30 年,倾注了众多研究者的心血。我国掌握 KBBF 晶体的生长技术,在棱镜耦合技术和器件方面都拥有专利,在深紫外非线性光学晶体及相关的全固态深紫外激光技术方面处于垄断地位。

技术发展的基础是材料。全固态深紫外激光技术是基于深紫外非线性光学晶体而发展起来的,今后在很长时间内还将依赖于基础材料的研究,例如发现新的具有更好性能的深紫外非线性光学晶体并实用化。就目前来看,具有潜在优秀深紫外非线性光学性能的晶体虽有几种,但都处于初始研究阶段,很难培育出大单晶。所以在今后相当长的一段时间内,全固态深紫外激光的发展还将依赖于 KBBF 晶体及棱镜耦合技术。随着 KBBF 晶体生长技术的发展和棱镜耦合器件加工水平的提高,深紫外激光输出功率将逐步增大,应用领域会越来越多。我们相信,全固态深紫外激光在基础科学研究和高技术领域必将发挥越来越大的作用。

参考文献:

- [1] 柴燕,毕勇,颜博霞,等.全球激光显示技术专利分布格局与态势分析[J].液晶与显示,2011,26(3):329-333.

- CHAI Y, BI Y, YAN B X *et al.*. Distribution pattern and trend analysis on global laser display technology[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(3): 329-333. (in Chinese)
- [2] 李继军, 聂晓梦, 甄威, 等. 显示技术比较及新进展[J]. *液晶与显示*, 2018, 33(1): 74-84.
- LI J J, NIE X M, ZEN W, *et al.*. New developments and comparisons in display technology[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2018, 33(1): 74-84. (in Chinese)
- [3] FRANKEN P A, HILL A E, PETERS C W, *et al.*. Generation of optical harmonics[J]. *Physical Review Letters*, 1961, 7(4): 118-120.
- [4] BASS M, FRANKEN P A, HILL A E, *et al.*. Optical mixing[J]. *Physical Review Letters*, 1962, 8(1): 18.
- [5] WOODBURY E J, NG W K. Ruby laser operation in the near IR[J]. *Proceedings of IRE*, 1962, 50(11): 2367.
- [6] GIORDMAINE J A, MILLER R C. Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO₃ at optical frequencies[J]. *Physical Review Letters*, 1965, 14(24): 973-976.
- [7] BLOEMBERGEN N. *Nonlinear Optics*[M]. New York: Benjamin, 1965.
- [8] CHEN C T. *Development of New NLO Crystals in the Borate Series*[M]. Switzerland: Plenum Press, 1993.
- [9] CHEN CH T, WU B CH, JIANG A D, *et al.*. A new-type ultraviolet SHG crystal— β -BaB₂O₄[J]. *Science in China Series B*, 1985, 28(3): 235-243.
- [10] CHEN CH T, WU Y CH, JIANG A D, *et al.*. New nonlinear-optical crystal: LiB₃O₅[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1989, 6(4): 616-621.
- [11] 王丽荣, 张国春, 冯景程, 等. La₂CaB₁₀O₁₉晶体高效紫外激光输出研究[J]. *发光学报*, 2020, 41(2): 140-145.
- WANG L R, ZHANG G C, FENG J CH, *et al.*. Highly efficient UV laser output of La₂CaB₁₀O₁₉ crystal[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(2): 140-145. (in Chinese)
- [12] 崔建丰, 高涛, 张亚男, 等. 瓦级激光二极管端面抽运351 nm紫外激光器[J]. *发光学报*, 2016, 37(11): 1367-1371.
- CUI J F, GAO T, ZHANG Y N, *et al.*. Watt-class laser diode end-pumped 351 nm ultraviolet laser[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(11): 1367-1371. (in Chinese)
- [13] 尼科戈相(俄). 非线性光学晶体: 一份完整的总结[M]. 王继扬, 译. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- NIKOGOSYAN D N. *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*[M]. WANG J Y, trans. Beijing: Higher Education Press, 2009. (in Chinese)
- [14] PETROV V, ROTERMUND F, NOACK F. Generation of femtosecond pulses down to 166 nm by sum-frequency mixing in KB₃O₈·4H₂O[J]. *Electronics Letters*, 1998, 34(18): 1748-1750.
- [15] PETROV V, ROTERMUND F, NOACK F, *et al.*. Vacuum ultraviolet application of Li₂B₄O₇ crystals: generation of 100 fs pulses down to 170 nm[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(11): 5887-5892.
- [16] JONES-BEY H. Deep-UV applications await improved nonlinear optics[J]. *Laser Focus World*, 1998, 34(8): 127-131.
- [17] 何奇, 樊君, 胡晓云, 等. NaYF₄: Er³⁺的水热合成及其紫外上转换发光性能[J]. *发光学报*, 2012, 33(2): 122-127.
- HE Q, FAN J, HU X Y, *et al.*. Hydrothermal synthesis and its ultraviolet up conversion light emitting property[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(2): 122-127. (in Chinese)
- [18] KURTZ S K, PERRY T T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 1968, 39(8): 3798-3813.
- [19] SHI G Q, WANG Y, ZHANG F F, *et al.*. Finding the next deep-Ultraviolet nonlinear optical material: NH₄B₄O₆F[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(31): 10645-10648.
- [20] WANG X F, WANG Y, ZHANG B B, *et al.*. CsB₄O₆F: A congruent-melting deep-ultraviolet nonlinear optical material by combining superior functional units[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(45): 14119-14123.
- [21] PENG G, YE N, LIN ZH SH, *et al.*. NH₄Be₂BO₃F₂ and γ -Be₂BO₃F: overcoming the layering habit in KBe₂BO₃F₂ for the next-generation deep-ultraviolet nonlinear optical materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(29): 8968-8972.
- [22] CHEN CH T, WANG G L, WANG X Y, *et al.*. Deep-UV nonlinear optical crystal KBe₂BO₃F₂-discovery, growth, optical properties and applications[J]. *Applied Physics B*, 2009, 97(1): 9-25.
- [23] CHEN CH T, LUO S Y, WANG X Y, *et al.*. Deep UV nonlinear optical crystal: RbBe₂(BO₃)F₂[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2009, 26(8): 1519-1525.

- [24] CHEN CH T, WU Y CH, LI R K. The development of new NLO crystals in the borate series[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1990, 99(1-4): 790-798.
- [25] CHEN CH T, WU Y CH, LI R K. The relationship between the structural type of anionic group and SHG effect in boron-oxygen compounds[J]. *Chinese Physics Letters*, 1985, 2(9): 389-392.
- [26] FRENCH R H, LING J W, OHUCHI F S, *et al.*. Electronic structure of β -BaB₂O₄ and LiB₃O₅ nonlinear optical crystals[J]. *Physical Review B*, 1991, 44(16): 8496-8502.
- [27] LI R K. The interpretation of UV absorption of borate glasses and crystals[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, 111(2-3): 199-204.
- [28] BATSANOVA L R, EGOROV V A, NIKOLEVA, A V. Beryllium fluoroborate[J]. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1968, 178: 1317-1319.
- [29] CHEN CH T, WANG Y B, XIA Y N, *et al.*. New development of nonlinear optical crystals for the ultraviolet region with molecular engineering approach[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(6): 2268-2272.
- [30] XIA Y N, CHEN CH T, TANG D Y, *et al.*. New nonlinear optical crystals for UV and VUV harmonic generation[J]. *Advanced Materials*, 1995, 7(1): 79-81.
- [31] CHEN CH T, XU Z Y, DENG D Q, *et al.*. The vacuum ultraviolet phase-matching characteristics of nonlinear optical KBe₂BO₃F₂ crystal[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(21): 2930-2932.
- [32] WANG J Y, ZHANG CH Q, LIU Y G, *et al.*. Growth and properties of KBe₂BO₃F₂ crystal[J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(10): 2478-2485.
- [33] WANG X Y, YAN X, LUO S Y, *et al.*. Flux growth of large KBBF crystals by localized spontaneous nucleation[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 318(1): 610-612.
- [34] YE N, TANG D Y. Hydrothermal growth of KBe₂BO₃F₂ crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 293(2): 233-235.
- [35] MCMILLEN C D, KOLIS J W. Hydrothermal crystal growth of ABe₂BO₃F₂ (A=K, Rb, Cs, Tl) NLO crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(7-9): 2033-2038.
- [36] ZHOU H T, HE X L, ZHOU W N, *et al.*. Hydrothermal growth of KBBF crystals from KOH solution[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 318(1): 613-617.
- [37] YU J Q, LIU L J, JIN SH F, *et al.*. Superstructure and stacking faults in hydrothermal-grown KBe₂BO₃F₂ crystals[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(10): 2790-2793.
- [38] SANG Y H, YU D H, AVDEEV M, *et al.*. X-ray and neutron diffraction studies of flux and hydrothermally grown nonlinear optical material KBe₂BO₃F₂[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(18): 6079-6084.
- [39] CHEN CH T, LÜ J H, WANG G L, *et al.*. Deep ultraviolet harmonic generation with KBe₂BO₃F₂ crystal[J]. *Chinese Physics Letters*, 2001, 18(8): 1081.
- [40] CHEN CH T, WANG G L, WANG X Y, *et al.*. Improved sellmeier equations and phase-matching characteristics in deep-ultraviolet region of KBe₂BO₃F₂ crystal[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2008, 44(7): 617-621.
- [41] NAKAZATO T, ITO I, KOBAYASHI Y, *et al.*. Phase-matched frequency conversion below 150 nm in KBe₂BO₃F₂[J]. *Optics Express*, 2016, 24(15): 17149-17158.
- [42] LI R K, WANG L R, WANG X Y, *et al.*. Dispersion relations of refractive indices suitable for KBe₂BO₃F₂ crystal deep-ultraviolet applications[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(36): 10423-10426.
- [43] DAI SH B, CHEN M, ZHANG SH J, *et al.*. 2.14 mW deep-ultraviolet laser at 165 nm by eighth-harmonic generation of a 1319 nm Nd: YAG laser in KBBF[J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(3): 035401.
- [44] CHEN CH T, WATANABE S, XU Z Y, *et al.*. Recent advances of deep and vacuum-UV harmonic generation with new borate crystals[C]. *Proceedings of Conference on Lasers and Electro-Optics, IEEE, Maryland, USA*. 2003: 814-816.
- [45] ZHANG X, WANG ZH M, WANG G L, *et al.*. Widely tunable and high-average-power fourth-harmonic generation of a Ti: sapphire laser with a KBe₂BO₃F₂ prism-coupled device[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(9): 1342-1344.
- [46] XU B, LIU L J, WANG X Y, *et al.*. Generation of high power 200 mW laser radiation at 177.3 nm in KBe₂BO₃F₂ crystal[J]. *Applied Physics B*, 2015, 121(4): 489-494.
- [47] KANAI T, WANG X Y, ADACHI S, *et al.*. Watt-level tunable deep ultraviolet light source by a KBBF prism-coupled

- device[J]. *Optics Express*, 2009, 17(10): 8696-8703.
- [48] SCHOLZ M, OPALEVS D, LEISCHING P, *et al.*. A bright continuous-wave laser source at 193 nm[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(5): 051114.
- [49] 中国科学院理化技术研究所, 物理研究所. 一种非线性光学晶体激光变频耦合器: 中国, CN1172411C[P]. 2004-10-20.
Technical Institute of Physics and Chemistry CAS, Institute of Physics CAS. Prism-nonlinear optical crystal coupler for laser frequency conversion: CN, ZL01115313.X[P]. 2004-10-20. (in Chinese)
- [50] XU Z Y, ZHANG SH J, ZHOU X J, *et al.*. Advances in deep ultraviolet laser based high-resolution photoemission spectroscopy[J]. *Frontiers of Information Technology & Electronic Engineering*, 2019, 20(7): 885-913.
- [51] KISS T, KANETAKA F, YOKOYA T, *et al.*. Photoemission spectroscopic evidence of gap anisotropy in an *f*-electron superconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(5): 057001.
- [52] MENG J Q, LIU G D, ZHANG W T, *et al.*. Coexistence of Fermi arcs and Fermi pockets in a high- T_c copper oxide superconductor[J]. *Nature*, 2009, 462(7271): 335-338.
- [53] BOK J M, BAE J J, CHOI H Y, *et al.*. Quantitative determination of pairing interactions for high-temperature superconductivity in cuprates[J]. *Science Advances*, 2016, 2(3): e1501329.
- [54] FENG Y, LIU D F, FENG B J, *et al.*. Direct evidence of interaction-induced Dirac cones in a monolayer silicene/Ag(111) system[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(51): 14656-14661.
- [55] ZHANG Y, WANG CH L, YU L, *et al.*. Electronic evidence of temperature-induced Lifshitz transition and topological nature in $ZrTe_5$ [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15512.
- [56] LIU D F, LI C, HUANG J W, *et al.*. Orbital origin of extremely anisotropic superconducting gap in nematic phase of FeSe superconductor[J]. *Physical Review X*, 2018, 8(3): 031033.
- [57] CYRANOSKI D. Materials science: China's crystal cache[J]. *Nature*, 2009, 457(7232): 953-955.

作者简介:



王晓洋(1967—),男,江苏镇江人,正高级工程师,2002年于武汉理工大学获得硕士学位,现为中国科学院理化技术研究所正高级工程师,主要从事功能晶体的研究和应用工作。E-mail: xywang@mail.ipc.ac.cn