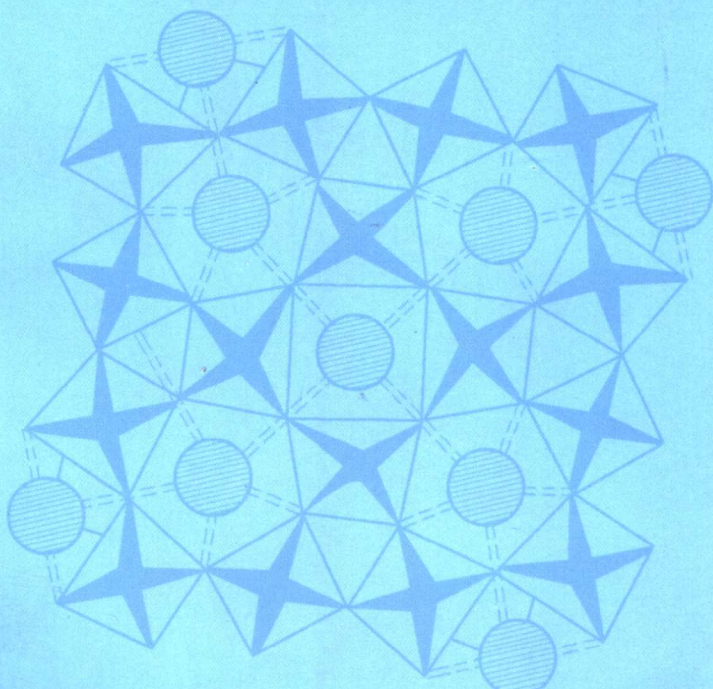


激光材料

[俄] B. B. 奥西科 著

屠海令 杨英芳 等译



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

激 光 材 料

[俄] B.B.奥西科 著
屠海令 杨英岗 等译

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2006

北京市版权局著作权合同登记号 图字:01-2006-6710 号

ЛАЗЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

В. В. ОСИКО

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

© Российская академия наук, 2002

© Издательство “Наука”, 2002

图书在版编目(CIP)数据

激光材料/(俄)奥西科著;屠海令等译. —北京:冶金工业出版社, 2006. 12

ISBN 7-5024-4152-2

I. 激… II. ①奥… ②屠… III. 激光材料—文集 IV. TN244-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 138456 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 李培禄 美术编辑 李 心

责任校对 侯 璐 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2006 年 12 月第 1 版, 2006 年 12 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 14.25 印张; 439 千字; 445 页; 1—1500 册

50.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

内 容 简 介

本书译自俄罗斯科学出版社2002年出版的ЛАЗЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ 一书。本书是俄罗斯科学院院士В.В.奥西科关于激光材料方面的论文选集,内容主要介绍了用光谱法研究晶体缺陷及结构转化,激光、电光和非线性光学晶体的制备与特性研究,激光玻璃的制备与研究,菲安尼特及特难熔材料在冷容器中的直接高频熔炼等。本书可供从事新材料,特别是激光材料研制、开发的科技人员参考。

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	定价(元)
材料的激光制备与处理技术	估25.00
金属固态相变教程	30.00
合金相与相变(第2版)	37.00
超细晶钢——钢的组织细化理论与控制技术	188.00
现代材料表面技术科学	99.00
电子衍射物理教程	49.80
有序金属间化合物结构材料物理	28.00
金属学基础	
超强永磁体——稀土铁系永磁材料(第2版)	56.00
材料的结构	49.00
薄膜材料制备原理技术及应用(第2版)	28.00
金属材料学	32.00
金属学原理(第2版)	53.00
材料学的方法论	15.60
2004年材料科学与工程新进展	238.00
多孔材料检测方法	45.00
金刚石薄膜沉积制备工艺与应用	20.00
金属凝固过程中的晶体生长与控制	25.00
复合材料液态挤压	25.00
陶瓷材料的强韧化	29.50
超磁致伸缩材料制备与器件设计	20.00
Ti/Fe复合材料的自蔓延高温合成工艺及应用	16.00
金属电磁凝固原理与技术	20.00
材料评价的分析电子显微方法	38.00
材料评价的高分辨电子显微方法	68.00
粉末冶金摩擦材料	39.00
陶瓷基复合材料导论(第2版)	23.0
陶瓷-金属复合材料	69.00



序

本书作者俄罗斯科学院院士维亚切斯拉夫·瓦西里耶维奇·奥西科是国际激光材料领域的著名专家。他的研究生涯始于激光器发展初期,多年来为建立激光材料及工艺新学科做出了卓越的贡献。奥西科院士是一位严谨的理论家,同时也是一位勤奋的实践家。他一生中诸多建树,无愧为全俄领先的科研机构之一——激光材料与工艺科研中心的杰出领导者。

去年春天,在第八届中俄双边新工艺新材料研讨会上我有幸与奥西科院士共同主持一个分会,他很高兴地把多年心血创作的《激光材料》一书赠予我。考虑到国内类似高水平的学术著作尚不多见,书中内容对相关领域科研工作很有裨益,在征得奥西科院士和俄方出版机构同意后,同杨英芳、米绪军、庄卫东、黄倬、肖芳、邓志杰等同志一起将该书译为中文。今年恰逢中国举办俄罗斯年庆祝活动,出版此书以飨读者。

本书内容丰富,涵盖了激光材料发光机理、杂质作用、晶体生长、特性表征、元件设计及材料应用等众多方面。其理论的深度和广度也颇为可观,涉及了量子力学、热力学、结晶学、动力学、物理化学、冶金学和光谱学等诸多学科。它浓缩了奥西科院士主要的研究成果和经验,不仅给我们提供了具体的科学内容,而且在字里行间也能领略到他本人的治学精神。

《激光材料》一书是为庆祝奥西科院士 70 周年诞辰而出版

的,多是他具有代表性的著作,其中所探讨的问题、使用的方法和采用的技术对于从事固体物理、固体化学以及材料科学的工程师和高校教学人员都有指导作用。有些文章虽历时已久,但其闪现出的智慧是永远不会过时的。

在翻译出版本书过程中得到俄罗斯科学出版社的热情支持和冶金工业出版社的大力合作,在办理版权的过程中还得到了中华版权代理总公司的帮助;北京有色金属研究总院张世荣、卢世刚、高远、洪维民、王凤娥等同志参加了大量编辑与组织工作,在此一并表示衷心感谢!

由于时间仓促,译审之中疏漏之处在所难免,敬请批评指正。



二〇〇六年秋于北京

序 言

本书是为纪念激光时代的著名学者维亚切斯拉夫·瓦西里耶维奇·奥西科院士的 70 周年诞辰而出版的。书中收集了 B.B. 奥西科在不同年份发表于科技期刊上的精选论文;这些论文都与激光器有关,并反映了其在不同学术领域的贡献。

1954 年 B.B. 奥西科毕业于苏联材料科学方面的优秀高校之一——莫斯科门捷列夫化工学院,随即投入列别捷夫物理研究所(ФИАН)的工作。1960 年,他通过了有关无机光学材料和阴极荧光材料的副博士学位论文。

1954 年出现了分子量子振荡器的理念,由于该原理,俄罗斯物理学家 A.M. 普罗霍洛夫和 H.Г. 巴索夫与美国学者 Ch. 陶恩斯共同获得了诺贝尔奖。此项原理在诸多方面决定了科技的向前进展,也决定了 B.B. 奥西科的命运。

1961 年成为物理和光学发展的转折点,光学量子振荡器时代开始了,第一台人造红宝石激光器诞生了。恰在此时,量子电子学创始人 A.M. 普罗霍洛夫和 H.Г. 巴索夫委任年轻学者 B.B. 奥西科在物理研究所组建新的研究室,其任务是制造固体激光器的“心脏”——由晶态或玻璃态激光材料制成的工作元件。今天,该研究室已演变为全俄罗斯领先科研机构之一——激光材料与工艺科研中心,该中心一直由 B.B. 奥西科领导。

B.B. 奥西科在苏联新学科(激光材料工艺)的建立与发展中做出

了卓越贡献,该学科为激光设备的成功进展和国民经济中激光器的应用提供了可能,他和他的学生制造出一系列新的激光晶体和玻璃,这些材料不但在苏联广泛应用,而且也被国外采用。

在 B.B. 奥西科领导下开发出的创新技术——在冷容器中以直接高频熔炼法制造高熔点材料——为其带来世界知名度。在 B.B. 奥西科领导下开发出了研究固体材料结构以及这些材料中激发能量转化过程的新方法。

B.B. 奥西科及其弟子开辟了激光物理和固体物理化学的新方向,本书相应各章汇集了这些已发表论文。值得注意的是当前这些不同方向的研究依然在延续,说明这类问题仍有现实意义。

呈现在读者面前的文集由五部分组成。

第一部分内容是用光谱动力学法研究激光活性杂质中心及晶体结构转变。起始部分是 B.B. 奥西科的掺稀土离子晶体中光学中心的物理化学和热力学的一批经典著作,这些文章对设计具有特定性能的新激光材料曾起了重要作用。接着是有关用时间分辨选择激光光谱法研究晶体的一些现代研究文章,这些论文阐明了多中心系和无序结构系中发光的本质问题。通过这些研究弄清了非辐射跃迁、电子激发能的离子间传递以及受激晶体和玻璃中的弛豫机理,而且还发现了有关施主离子向双粒子协同受主共同传递能量的新现象。在这部分还推荐了一批论文,它们为光学中心物理奠定了基础,对这些问题的现状进行了分析;此外,这些文章还是制造新激光晶体和玻璃的依据。

第二部分涉及到晶体激光元件、电光学和非线性晶体的制造与研究。这部分收集了 B.B. 奥西科的前沿性论文,这些文章直至目前仍未失去其实际意义,其中之一就是于 1965 年发明了新型的以稀土元素离子激活的 $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ 、 $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ 和 $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ 混合氟化物晶体。经 B.B. 奥西科开发的浓度系列法成功地用于 $\text{CaWO}_4\text{-Nd}$ 激光晶体

(1966年);在其后的年代里,由于该晶体的多功能性而受到重视。在这部分还发表了有关独一无二的激光晶体和利用它们制成的大功率激光器,其辐射波长为 $2.36\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$)、 $2.73\sim 2.76\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$)和 $2.936\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$)。

B.B.奥西科及其弟子们在20世纪80~90年代发表的有关固体激光器新时代的分析性和综述性文章是一些阶段性著作。这些文章包括了从物理角度对高浓度激光晶体和玻璃进行严格论证,如何确保激光器的低阈值振荡和高的有效利用系数以及如何合成高质量、一定尺寸的、多组分激光和非线性晶体等问题。在本章最后是制造以色心产生激光的、新的可调谐晶体激光器的加工文章,在这方面B.B.奥西科占世界领先地位。

第三部分内容是新型高浓度激光玻璃制造。书中展示了用灯光或二极管作泵源的以玻璃制成的激光器的大功率特性。需特别强调的是对工艺过程的深刻物理论证:有关受激玻璃和晶体中光学特性、激励的基本过程、发光和弛豫等的现代激光光谱研究方法的论述使理论更加充实,这些方法均是B.B.奥西科领导下制定的。

在冷容器中以直接高频加热法生长高熔点复杂氧化物的工艺是B.B.奥西科的宠儿。第四部分包含了这方面的期刊论文。首先是以新的晶体培育法生长熔点达到 2800°C 的氧化钇稳定二氧化锆晶体。这类晶体硬度高,仅次于金刚石,而且其折射率接近于金刚石,且色散性好。这些品质使这类晶体成为金刚石的理想仿制品,可用于生产宝石;而在技术方面可用于制造外科器械,还可用作化合物半导体的衬底材料。由于这类晶体是在物理研究所(简称ФИАН)首先合成成功的,因而被命名为ФИАНИТ(译名菲安尼特),而以B.B.奥西科为首的研究集体则被授予列宁奖金。目前,全世界的产量菲安尼特占据前列。

第五部分包括关于锰激活硅酸盐和硫化锌荧光粉的两篇 B. B. 奥西科的早期文章。它们是激光时代以前的 B. B. 奥西科作品,但是由于 Cr^{2+} 离子在 $\text{ZnS-ZnSe-GdS}^{\text{①}}$ 和 $\text{GdSe}^{\text{②}}$ 晶体中的独特的激光特性,因而在目前又取得了新的意义。其他文章指出了以超高速淬火法制取非晶和玻璃态受激钨酸盐工作中的新方向,所述方法为制造具有新光学特性的材料提供了基础,所述材料可充当二极管泵源的 BKP 激光器的活性介质,从而受到重视。

本书出版时,俄罗斯科学研究正处在困难时期,当时科学家工资低,研究经费匮乏,造成实验设备老化,结果许多科学家不得不改换职业,还有些科学家为了继续研究工作而被迫移居国外。B. B. 奥西科的研究中心也未能避开人员和设备方面的难题。尽管如此,在研究中心的实验室中仍在开辟新的研究方向,还在发现一些新效应并开发着一些独一无二的元件。更重要的是,在科研中心大院内依然闪现着年轻的、乐观的大学生和年轻科研人员的面孔。他们有时有些漫不经心地使用昂贵的设备,但同时也在教会教授们去操作计算机,坚定地准备把生命献给科学工作,为俄罗斯造福。B. B. 奥西科在这些方面的成就,其意义也不亚于他发现的新效应、研发的新工艺以及他制造的材料和激光器。

编辑委员会

① 译者注:原文如此,疑为 CdS 、 CdSe 。

目 录

第一部分 用光谱法研究晶体缺陷及结构转化	1
1 掺稀土元素的萤石晶体中光学中心的物理化学理论	1
2 $\text{CaF}_2\text{-TR}^{3+}$ 晶体中光学中心的热力学	12
3 Ln^{3+} 能级的不均匀晶场劈裂	22
4 萤石晶体中间隙氟的活动度	25
5 晶体中稀土离子间激发能元传递行动机理研究	32
6 离子晶体中缺陷结构与相变的光谱学研究	45
7 Nd^{3+} 掺杂氟化物晶体在 $1.3\ \mu\text{m}$ 区域的光谱和激光性质	98
8 $\text{Nd}:\text{SrF}_2$ 、 $\text{Nd}:\text{La}:\text{SrF}_2$ 和 $\text{Nd}:\text{Sr}:\text{LaF}_3$ 激光晶体中 $^4\text{G}_{5/2}$; $^2\text{G}_{7/2}$ 非辐射弛豫速率的选位光谱测量	123
9 CaF_2 中 Nd^{3+} 中心的荧光谱线窄化和选位荧光衰减	138
第二部分 激光、电光和非线性光学晶体的制备和特性研究	151
10 用于光激发量子振荡器的新型晶体	151
11 $\text{CaWO}_4\text{-Nd}^{3+}$ 单晶	165
12 杂质对激光晶体 $\text{CaF}_2\text{-Dy}^{2+}$ 光学特性的影响	174
13 钇铝石榴石晶体中 Er^{3+} 离子在 $2.94\ \mu\text{m}$ 波长下的 受激辐射	184
14 室温工作的 $\text{CaF}_2\text{-Er}^{3+}$ 晶体激光器	187
15 晶体控制激光辐射	190
16 固态钬激光器的发展趋势	200
17 固体激光器用工作介质	208
18 Stepanov 法生长多元氧化物单晶	220

19	室温色心激光器·····	231
20	掺铬并掺钕的钐镨石榴石晶体制成的高效激光器·····	270
21	$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ 固溶体晶体中的协同非辐射交叉弛豫 ·····	276
第三部分 激光玻璃的制备与研究·····		285
22	高浓度钕激光玻璃·····	285
23	含高浓度钕的激光玻璃·····	289
24	受激晶体和玻璃的激光光谱学·····	297
25	重复脉冲板条钕玻璃激光器·····	328
26	采用二极管泵浦和 FTIR(内部受抑全反射)Q 开关的 新型 Yb-Er 玻璃激光器的性能 ·····	331
第四部分 菲安尼特及特难熔材料在冷容器中的直接高频熔炼·····		335
27	冷容器中直接高频加热法从熔体中合成激光材料·····	335
28	氧化铝在熔融态下的电导率·····	357
29	采用冷容器射频熔炼法制备难熔材料及其晶体生长·····	359
30	菲安尼特及其实际应用前景·····	413
第五部分 不同年份的论文·····		422
31	含锰合成硅酸锌的相组成、发光特性及结构 ·····	422
32	ZnS-Mn 单晶的光学特性 ·····	434
33	玻璃态钨酸盐系 $\text{M}_2\text{O}-\text{WO}_3$ 、 $\text{MO}-\text{WO}_3$ 、 $\text{M}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 的 制备及特性·····	440
附 表·····		445

第一部分

用光谱法研究晶体缺陷及结构转化

1 掺稀土元素的萤石晶体中光学中心的物理化学理论

由于量子电子学的迅猛发展,对含稀土元素(RE)杂质的萤石晶体的需求快速增长,这些晶体拥有严格确定的光学特性。这些特性中最重要的是吸收与发光,它们均由晶格中的特殊位置(称之为光学中心)中的电子跃迁性质所决定,这些中心实际上都是晶体中的本征或杂质点缺陷。中心的光学特性大致由点缺陷(如 RE 离子)的电子构型及其周围的配位状态所决定。中心的化学组成与结构及由其决定的光学特性在很大程度上与晶体生长条件有关。晶体中氧杂质多少、结晶成长时的工作压力、熔体温度、生长速度、降温速度,所有这些因素对晶体光学特性有决定性影响。为了对结晶过程进行人为控制,必须知道生长条件改变时的光学中心结构及其转变情况。现在我们试图对含 RE 杂质的萤石中的光学中心给以物理化学解释,最终希望将生成各种光学中心及其转化过程与晶体生长条件联系起来。

1.1 含 RE 的萤石晶体中的结构元与光学中心

图 1-1 中画出萤石晶格的部分片段。氟化钙只有一种晶型——立方结构。它的结构可视为一个 Ca^{2+} 离子($r=0.104\text{ nm}$)形成的立方堆集,其四面体间隙均由 F^- 离子($r=0.133\text{ nm}$)填满,而所有八面体间隙均是空的。 Ca^{2+} 离子形成的配位多面体是立方体,而 F^- 离子形成的配位多

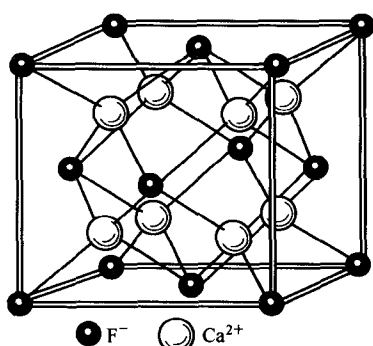


图 1-1 萤石晶格的片段

面体是四面体^[1]。

众所周知,合成萤石时的一个难题是脱除氧杂质,而原料中却总是含有氧。虽然采取各种除氧措施,在生成的晶体中或多或少总是含有氧。因此,掺 RE 的萤石化学成分应改写成 $\text{CaF}_2\text{-CaO-LF}_3\text{-L}_2\text{O}_3$, 其中 L 代表稀土元素。应该指出,这里的 CaO 、 LF_3 、 L_2O_3 杂质的浓度必须以不致破坏萤石的相均匀性为度。

现在给结构元概念下一个定义^[2]:凡占据晶格正常点位的离子、占据格点间位置的离子或者空位均属结构元。任何化学成分的萤石结构均可以用一定的结构元总和来表达。根据对萤石晶体中的各种点缺陷的研究结果^[3~7],掺有 RE 的萤石晶体中的结构元有: Ca_{Ca} (占据阳离子子晶格点位的 Ca^{2+} 离子)、 F_{F} (占据阴离子子晶格点位的 F^- 离子)、 L_{Ca} (占据阳离子子晶格点位的 RE 离子)、 O_{F} (占据阴离子子晶格点位的 O^{2-} 离子)、 F_{i} (八面体格点间隙中的 F^- 离子)、 V_{F} (阴离子子晶格中的空位)。

我们看一下由给定的结构元能够组成哪些稀土光学中心结构。首先是 RE 离子,与其配位的只能有氟离子(见图 1-2a),这是一种与其他缺陷隔绝的、孤立的稀土元素离子。但是,原则上任何一个结构元,作为晶体缺陷均可能与 RE 邻近而进入其第一配位圈。

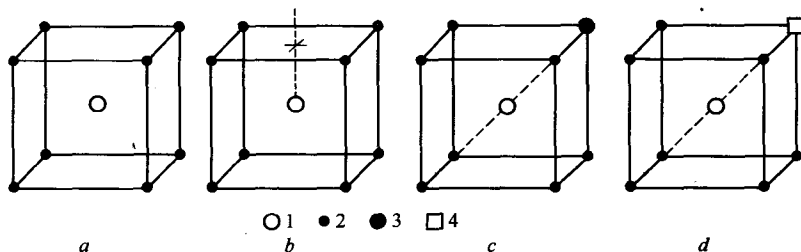


图 1-2 萤石晶体中 RE 光学中心的可能结构

a— L_{Ca} , 立方对称; b— $\text{L}_{\text{Ca}}\cdot\text{F}_{\text{i}}$, 四方对称; c— $\text{L}_{\text{Ca}}\cdot\text{O}_{\text{F}}$, 三方对称; d— $\text{L}_{\text{Ca}}\cdot\text{V}_{\text{F}}$, 三方对称

1— RE^{3+} ; 2— F^- ; 3— O^{2-} ; 4—空位

这样,就会形成下列中心:

$L_{Ca} \cdot F_i$, RE 离子,照常由 8 个氟离子环绕,但是此外在最近的八面体间隙中还会有一个氟离子(图 1-2b)。

$L_{Ca} \cdot O_F$, 8 个最近氟离子之一为氧离子所取代(图 1-2c)。

$L_{Ca} \cdot V_F$, 8 个氟离子之一缺失(图 1-2d)。

从图中看出, $L_{Ca} \cdot F_i$ 中心中 RE 离子处于四方对称场中, $L_{Ca} \cdot O_F$ 和 $L_{Ca} \cdot V_F$ 中心中 RE 离子处于三方对称场中, L_{Ca} 中心中 RE 离子处于立方对称场中。还可能有更复杂的中心,含有更多的结构元,但我们只限于观察列出的最简单中心。由于晶体化学组分不同,晶体将具有各种不同光学中心组合。对于这一情况,我们通过 CaF_2 - CaO - LF_3 - L_2O_3 系的一些特例,加以证明。

1.2 CaF_2 - LF_3 系

CaF_2 - YF_3 系在文献[5]中进行了详细阐述。结果证明, Y^{3+} 离子取代了阳离子子晶格格点处的 Ca^{2+} 离子;有 2/3 的氟离子占据阴离子子晶格的格点,而另外的 1/3 则随机分布于八面体格点间隙中。

CaF_2 - LF_3 由以下结构元构成: Ca_{Ca} 、 F_F 、 L_{Ca} 和 F_i 。缺陷浓度可表达如下:

$$n(F_i) = N_N \quad (1-1)$$

$$n(L_{Ca}) + n(L_{Ca} \cdot F_i) = N_L \quad (1-2)$$

式中, N_L 为稀土离子总浓度

式 1-2 表明,各种可能的 RE 中心浓度等于引入晶体的 RE 总浓度。

值得注意的是,即使在如此简单的体系中,原则上也可能存在至少两种 RE 中心。

1.3 CaF_2 - L_2O_3 系和氧的结晶化学作用

此系晶体的定性特点是在阴离子子晶格中生成空位。如果向一定量 CaF_2 中加入 n 个 L_2O_3 , 则对 $2n$ 个 L 阳离子就应有 $2n$ 个新的阳离子格点。根据 CaF_2 化学配比,对应于阳离子格点增加,阴离子格点数应增加 $4n$; 但是,能够占据这些阴离子位置的离子只有 $3n$ 个。这样,产生的

$3n$ 个阴离子点位将被氧占据,而有 n 个是空位。这样,由于加入 L_2O_3 , 对应于每 3 个氧离子就会出现一个空位。在此系中的结构元有: Ca_{Ca} 、 F_{F} 、 L_{Ca} 、 O_{F} 和 V_{F} 。

可能出现的 RE 光学中心有: L_{Ca} 、 $\text{L}_{\text{Ca}} \cdot \text{O}_{\text{F}}$ 和 $\text{L}_{\text{Ca}} \cdot \text{V}_{\text{F}}$ 。这样,在此系中可能出现的中心可有 3 种。现将结构元和中心的浓度表达如下:

$$n(\text{O}_{\text{F}}) = 3/2 N_{\text{L}} = N_{\text{O}} \quad (1-3)$$

$$n(\text{V}_{\text{F}}) = 1/2 N_{\text{L}} = 1/3 N_{\text{O}} \quad (1-4)$$

$$n(\text{L}_{\text{Ca}}) + n(\text{L}_{\text{Ca}} \cdot \text{O}_{\text{F}}) + n(\text{L}_{\text{Ca}} \cdot \text{V}_{\text{F}}) = N_{\text{L}}$$

式中, N_{O} 为氧离子的总浓度。

是否在氟化钙中存在的杂质氧总会导致出现阴离子空位? 情况并非如此。试看 CaF_2 - CaO 这一体系。根据上述内容很容易发现,在这个体系中氧也会产生阴离子空位;略有不同的是,相对每个氧离子只有一个空位。如果氧是以某种二氧化物形式(如 ThO_2)导入,则空位根本不会产生。从上例可知,只有当化学配比 Me/O 大于 $1/2$ (即超过 CaF_2 中的化学配比)时才会产生空位。

1.4 CaF_2 - LF_3 - L_2O_3 系和萤石晶体的四种类型

从式 1-1 和式 1-4 得知,一方面,相对于掺 RE 氟化物中每个 RE 离子只有一个处于间隙的多余氟离子;另一方面,相对于 RE 氧化物的每两个 RE 离子可有一个阴离子空位。如果氟化物与 RE 氧化物的比例是 $1:1$,则生成的空位数恰恰等于多余氟离子数,这些离子正好填满这些间隙,此时不会出现阴离子空位。当 $\text{LF}_3/\text{L}_2\text{O}_3 > 1$ 时,空位少于多余的氟离子,部分氟离子只好占据间隙。当 $\text{LF}_3/\text{L}_2\text{O}_3 < 1$ 时,情况正好相反,晶体中会剩下一定量的阴离子空位。上述体系中的结构元有: Ca_{Ca} 、 F_{F} 、 L_{Ca} 、 O_{F} 、 F_{i} 和 V_{F} 。结构元和中心的浓度可表达如下:

情况 1 $N_{\text{O}} < N_{\text{L}}$ (相当于 $\text{LF}_3/\text{L}_2\text{O}_3 > 1$)

$$n(\text{F}_{\text{i}}) = N_{\text{L}} - L_{\text{O}}$$

$$n(\text{L}_{\text{Ca}}) + n(\text{L}_{\text{Ca}} \cdot \text{O}_{\text{F}}) + n(\text{L}_{\text{Ca}} \cdot \text{F}_{\text{i}}) = N_{\text{L}}$$

情况 2 $N_{\text{O}} = N_{\text{L}}$ (相当于 $\text{LF}_3/\text{L}_2\text{O}_3 = 1$)

$$n(\text{F}_{\text{i}}) = n(\text{V}_{\text{F}}) = 0$$