

深紫外非线性光学晶体材料: 发展趋势和创新探索

盖敏强^{1,2†}, 王颖^{1†}, 潘世烈^{1*}

1. 中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆电子信息材料与器件重点实验室, 中国科学院特殊环境功能材料与器件重点实验室, 乌鲁木齐 830011;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: slpan@ms.xjb.ac.cn

2018-01-18 收稿, 2018-03-15 修回, 2018-03-16 接受, 2018-04-09 网络版发表

国家自然科学基金(51602341, 51425206, 91622107)资助

摘要 随着全固态激光技术在光通讯、光加工和光存储等领域的发展, 深紫外非线性光学晶体材料成为目前国内外的研究热点. 深紫外($\lambda < 200$ nm)非线性光学(NLO)晶体是获得全固态深紫外激光的必不可少的材料. 目前仅有 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)晶体能够实现Nd:YAG的直接六倍频深紫外激光(波长=177.3 nm)输出. 然而, KBBF晶体存在难以克服的本征缺陷, 如原料氧化铍有剧毒、晶体存在严重的层状生长习性, 从而极大地制约了其商业化生产和应用进程. 因此, 世界各国科研机构都在积极探索发展新一代的深紫外NLO晶体材料. 本文通过回顾深紫外NLO晶体的发展历程, 总结近十年来该领域新材料的发展趋势, 重点分析限制深紫外NLO晶体发展的主要因素, 讨论目前发展深紫外NLO晶体材料的主要矛盾和解决策略, 以期对未来新材料的创新探索提供借鉴.

关键词 深紫外, NLO 晶体, KBBF, 倍频效应

深紫外($\lambda < 200$ nm)相干光源可以应用于激光超高分辨光刻、生物医学、高精尖科研设备、光化学合成、高精度激光加工等领域^[1~4]. 目前, 气体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, 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, 使其在装备实际应用场景受到很大限制. 全固态激光器由于具有体积小、使用方便、使用寿命长、光束质量好和线宽窄等优点, 成为应用于深紫外光源的新趋势. 随着信息技术、激光微加工技术和纳米技术的不断发展, 对深紫外激光光源的需求日益迫切. 作为深紫外激光技术的核心器件, 非线性光学(NLO)晶体的性质直接影响深紫外激光的产生. 然而, 限制深紫外全固态激光器发展和应用的关键问题是缺乏能够在该波段进行频率转

换的NLO晶体材料.

从材料的设计和合成化学的角度来看, 应用于深紫外全固态激光器的NLO材料需要满足以下严格的性能要求^[5,6]: 具有非中心对称的结构, 根据晶体对称性的限制主要集中于16个非心点群: $1, 2, m, 222, mm2, 4, \bar{4}, 4mm, \bar{4}2m, 3, 32, 3m, 6, \bar{6}, 6mm, \bar{6}2m$; 宽的透过范围, 透过截止边到达深紫外(具有大的带隙 $E_g > 6.2$ eV); 较大的有效NLO系数($d_{\text{eff}} > 0.39$ pm/V, 即1倍 KH_2PO_4 (KDP)); 合适的双折射率(Δn 0.05~0.10), 满足深紫外相位匹配条件; 容易生长大尺寸单晶; 原料无毒、化学稳定, 具有大的激光损伤阈值且适宜加工. 目前已有的NLO晶体材料往往无法同时满足以上性能要求, 且上述“带隙-NLO系数-双折射率”3个基本指标相互制约(图1). 例如, 磷酸钛氧钾(KTiOPO_4 , KTP)紫外截止边为400 nm左右,

引用格式: 盖敏强, 王颖, 潘世烈. 深紫外非线性光学晶体材料: 发展趋势和创新探索. 科学通报, 2018, 63: 998-1011

Gai M Q, Wang Y, Pan S L. Deep-ultraviolet nonlinear optical materials: Development trend and innovative exploration (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 998-1011, doi: 10.1360/N972018-00082

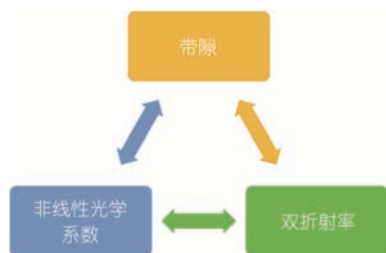


图1 (网络版彩色)“带隙-NLO系数-双折射率”相互制约关系

Figure 1 (Color online) The relationship among bandgap, NLO coefficient and birefringence

深紫外光无法透过; KDP, β -BaB₂O₄(BBO)^[7]和LiB₃O₅(LBO)^[8]虽然满足深紫外透过要求,但由于双折射率偏小或过大,无法满足深紫外相位匹配的要求.因此,发展新型深紫外NLO材料是一项艰巨的挑战.

1 深紫外NLO晶体的发展历程

硼酸盐具有丰富的化学结构, B原子可采用BO₃和BO₄两种配位方式,并进一步聚合成一维的链、二维的层和三维的网络,使硼酸盐具有丰富的晶体结构^[9].因此,硼酸盐是设计合成新型深紫外NLO晶体材料的优选体系.

五硼酸钾KB₅O₈·4H₂O(KB5)是人们最早发现的真空紫外倍频晶体,通过相位匹配,可以获得波长为216.8 nm的紫外光,但由于非线性光学效应太小导致其不适用于深紫外激光频率转换^[10].BBO和LBO晶体是我国首次研制成功,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.然而这两种晶体不能使用直接倍频的方法产生深紫外谐波光输出,BBO的截止边为185 nm,最短相位匹配波长到205 nm,限制了它在更短波段上的应用;同时其较大的折射率直接导致了大的离散角,减弱了倍频转换效率.尽管LBO晶体的截止边可达到155 nm,但是太小的双折射率使其不能用倍频方法实现深紫外输出,其同族晶体CsB₃O₅(CBO)^[11]和CsLiB₆O₁₀(CLBO)^[12]亦因同样的原因不能使用直接倍频方法实现深紫外激光频率转换^[13].

基于阴离子基团理论^[14-19],BO₃平面基元具有不对称电子云分布的 π 共轭轨道,具有较大的微观极化率,平行排列的BO₃平面基元利于获得大的倍频效应和双折射率,这两个参数直接决定了材料的激光转换效率和直接倍频应用的波段范围.基于此,陈创天课题组^[20]提出了以BO₃基团为基本结构单元,通过

引入BeO₃F四面体基元消除“悬挂键”,从而探索深紫外NLO晶体的新路径,并成功在国际上首先生长出大尺寸KBe₂BO₃F₂(KBBF)晶体,结构如图2所示.随后RbBe₂BO₃F₂(RBBF)^[21]和CsBe₂BO₃F₂(CBBF)^[22]晶体相继被发现.由于这一系列晶体的双折射率会随着碱金属阳离子大小的增加而减小,所以KBBF最短的相匹配波长可达到161 nm,而RBBF和CBBF红移到170和201 nm.其中KBBF晶体可直接倍频产生深紫外波段激光,打破了深紫外“200 nm”的壁垒^[23].KBBF非线性光学效应与KDP相当,紫外吸收截止边达150 nm,可见光区双折射率约为0.07,最短相位匹配波长为164 nm.通过棱镜耦合技术,KBBF晶体能够实际应用于Nd:YAG激光器的直接六倍频(177.3 nm)激光的稳定输出和170~200 nm激光可调谐输出.基于KBBF晶体,我国科学家成功研制了深紫外激光拉曼光谱仪、深紫外激光光化学反应仪等一系列深紫外固态激光光源装备,并已在石墨烯、高温超导、拓扑绝缘体和宽禁带半导体等众多前沿科学研究中获得了重要应用.然而,KBBF晶体也存在以下显著的缺点:KBBF晶体具有严重层状生长习性,沿 c 方向难以长厚,且沿 c 方向易解离,导致无法直接斜切割KBBF晶体制作器件.尽管已发明了棱镜耦合技术以克服这一不足^[24],但生长的晶体厚度难以增加限制了输出功率进一步的提高.用水热法生长的KBBF单晶尽管厚度可达厘米级,但晶体存在严重的结构不完整性,厚度越大,倍频转化效率越低,与同等厚度熔盐法生长KBBF晶体相比输出功率差距很大^[25].

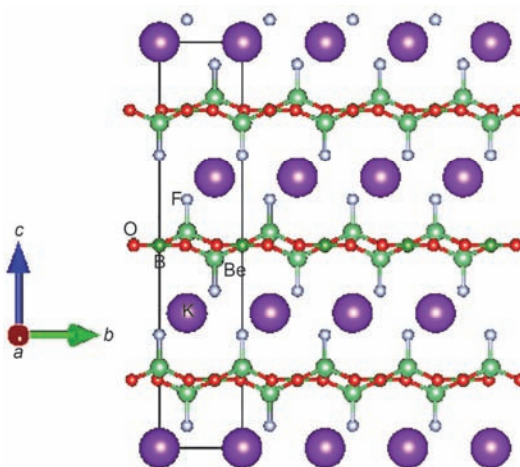


图2 (网络版彩色)KBBF结构模型

Figure 2 (Color online) Ball-and-stick representation of KBBF

此外,合成KBBF的原料中含有剧毒的氧化铍,一定程度上也影响了它的产业化应用.

20世纪90年代科学家发现了两层间以桥氧连接的SBBO族晶体($\text{Sr}_2\text{BeB}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$)可以克服KBBF晶体生长困难问题^[26,27],但因为其存在多形性问题,结构难以确定.随后发现的类KBBF或SBBO晶体,如 $\text{MBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ($\text{M}=\text{Rb},\text{Cs}$)^[21,22], $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ ^[28], $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[29]等材料.尽管这些材料的性质相对优异,但是这些材料依然存在问题,仍然不能满足深紫外的需求.同时,面临的另一困难是大尺寸NLO晶体(长、宽、高均 ≥ 5 mm)的生长亟待突破.目前已知的大多数新发展的深紫外NLO材料均由于难以生长出合适尺寸的晶体而无法测试双折射率,深紫外相位匹配也无法表征,从而难以对这些材料进行全方位的准确评价.因此,科研人员一方面需要继续探索新型深紫外NLO材料,另一方面需要优化生长条件获得足够尺寸的晶体从而满足表征和应用需求.

2 深紫外材料研究进展

为了在保留KBBF优良NLO性能的同时克服其层状生长习性和原料毒性的问题,国内外科学家开展了大量的材料探索工作.科学家的解决思路主要有两个:(1)对KBBF进行结构改造,设计合成新型深紫外NLO晶体材料;(2)探索合成全新的深紫外NLO晶体材料体系.下面对近10年来报道的深紫外NLO材料(紫外截止边 ≤ 200 nm)进行系统回顾.

2.1 含铍硼酸盐

基于KBBF和SBBO的结构特性,在硼酸盐中引入 BeO_4 或者 BeO_3F 四面体消除B-O基元的“悬挂键”,可以使硼酸盐晶体既具有大的倍频系数,又具有短的紫外截止边.根据上述设计思路,大量的含铍硼酸盐NLO晶体材料被先后报道.例如, $\text{NaCaBe}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ ^[30], $\text{NaSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}$ ^[31], NaBeB_3O_6 等这些类KBBF族晶体具有相似的晶体结构,都是由近似平行于 ab 面的 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 或 $(\text{Be}_2\text{B}_3\text{O}_{11})_\infty$ 网络构成层状骨架(图3), BO_3 基团排列方向一致,层与层之间由不同的碱金属阳离子替代.这些材料一方面在保持KBBF层状结构和优良光学性能的同时,通过增强层间作用力来改善晶体生长习性.这类材料的相关性能总结在表1中.可以看出,这些材料都具有较短的紫外截止边以及相对较大的倍频效应.其中, $\text{NaSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}$ 晶体生

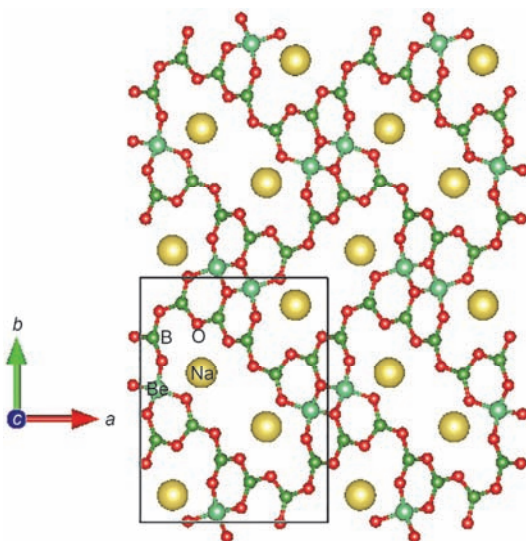


图3 (网络版彩色)NaBe₃O₆结构模型

Figure 3 (Color online) Ball-and-stick representation of NaBe₃O₆

长尺寸可达24 mm×23 mm×13 mm,并能够实现266 nm直接倍频输出,但目前仍不能满足深紫外NLO的应用需求.其主要存在问题包括:(1)原料氧化铍有剧毒;(2)晶体生长困难,层状生长习性并未完全消除.

2.2 无铍硼酸盐

考虑氧化铍的毒性,科学家同时也开展了无铍

表1 部分含铍硼酸盐深紫外NLO材料的光学性能比较^{a)}

Table 1 The comparison of optical properties of some beryllium borate deep-UV NLO materials

晶体材料	截止边 (nm)	倍频效应 (×KDP)	双折射率
$\text{Na}_2\text{Be}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$ ^[32]	171	1.3	—
$\text{Na}_2\text{CsBe}_6\text{B}_5\text{O}_{15}$ ^[33]	<200	1.17	—
NaBeB_3O_6 ^[34]	<200	1.6	—
$\beta\text{-KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$ ^[34]	187	0.75	—
$\gamma\text{-KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$ ^[34]	186	0.68	—
$\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (RBBF) ^[21]	160	1.15	0.073 @ 694.3 nm
$\text{NaSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_4$ (NSBBF) ^[31]	170	4	0.0567 @ 800 nm ^{b)}
$\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (CBBF)	151	1.28	0.058 @ 1014 nm
$\text{NaCaBe}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ ^[30]	190	0.33	—
$\text{RbBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$ ^[34]	<200	0.79	—
$\text{NaCaBe}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ ^[30]	190	0.33	—
$\text{YBe}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ ^[35]	<200	1	—
$\text{GdBe}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ ^[35]	<200	1	—

a) “—”表示未有数据报道; b) 计算值

硼酸盐晶体的探索. 这类无铍硼酸盐主要包括两种探索路径. 一是采用Al, Zn等元素替代Be元素, 消除KBBF族晶体原材料的毒性. 例如采用与Be具有相似配位化学的 Zn^{2+} 阳离子替代KBBF中 Be^{2+} 阳离子, 并且使用反向排列的 B_3O_6 基团连接相邻的 $[Zn_2BO_3O_2]$ 层, 本课题组^[36]和罗军华课题组^[37]分别独立成功合成出类KBBF的新化合物 $Cs_3Zn_6B_9O_{21}$. 该化合物是类KBBF晶体中倍频效应最大的($3.3\times KDP$). Zhao等人^[38]在阴离子基团理论^[39]基础上考虑阳离子对晶体中阴离子功能基元排列的关键作用, 利用阳离子配位环境实现 BO_3 功能基元的层状定向排列并调节其层间作用力, 设计合成了一系列新型无铍硼酸盐深紫外NLO材料如 $Li_4Sr(BO_3)_2$ ^[38], $K_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ ^[40], $Rb_3Al_3B_3O_{10}F$ ^[41]. 它们的结构单元基本继承了KBBF中 BO_3 活性基元的有利排列方式, 从而基本保留了KBBF良好的光学性能. 同时, 层状单元间由更强的配位键连接, 使得层间连接力分别达到了KBBF的~4.7倍、4倍和9.5倍, 从而增强了层间作用力, 有利于克服层状生长习性. 其中, 初步生长出的 $K_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ 晶体 c 方向厚度最高达8 mm, 大大超过了目前KBBF的最大厚度3.7 mm^[42]. 同时, 该系列晶体材料组成元素对环境毒性小, 原料成本低, 且物化性能稳定. 随后, 罗军华课题^[43]和Yu等人^[44]分别结合KBBF和SBBO的优点, 通过元素替代设计几乎同时合成了 $Rb_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ 晶体, 结构如图4所示. 其中Yu等人^[44]生长出了大尺寸单晶(12 mm \times 8 mm \times 7.6 mm), c 方向厚度最高达7.6 mm, 倍频效应为1.5倍KDP, 激光损伤阈值大于1 GW/cm². 这些结果表明该系列晶体是作为深紫外NLO晶体材料的具有较好的应用前景.

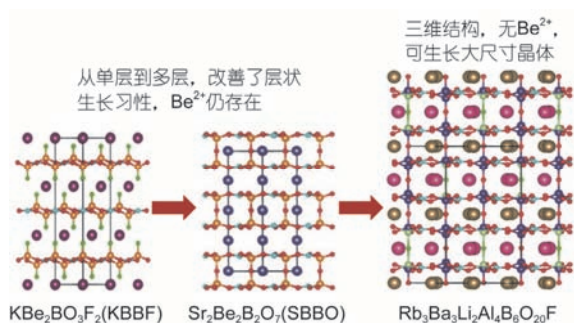


图4 (网络版彩色)从 $KBe_2BO_3F_2$ 到 $Rb_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ 的结构演进
Figure 4 (Color online) The structural evolution from $KBe_2BO_3F_2$ to $Rb_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$

另一种设计途径是将卤素、 SiO_4 刚性基团和羟基等引入硼酸盐体系, 对硼氧基团进行改性, 可以形成含复合阴离子基团的深紫外NLO材料. 这类代表性材料的相关性能总结在表2中. 例如, 碱/碱土金属卤素硼酸盐的晶体结构一般以硼氧基团组成的基本结构单元和卤素居中的次级结构单元组成, 且通常具有很高的概率产生非中心对称的化合物, 其中的卤素对材料的晶体结构和NLO性能有很大的影响^[63]. 本课题组^[56,64-66]将类钙钛矿结构构型引入硼酸盐体系实现了材料大倍频、短紫外截止边的统一, 制备了类钙钛矿结构晶体 $K_3B_6O_{10}X$ ($X=Cl, Br$), 该系列晶体是由 $[B_6O_{10}]$ 基团和 $[ClK_6]$ 八面体基团组成的三维网络(图5). 其中 $K_3B_6O_{10}Cl$ 粉末倍频效应为3.4 KDP, 紫外截止边在180 nm, 能够实现相位匹配. 他们采

表2 部分无铍硼酸盐深紫外NLO材料的光学性能比较

Table 2 The comparison of optical properties of some beryllium-free borate deep-UV NLO materials

晶体材料	截止边 (nm)	倍频效应 ($\times KDP$)	双折射率
$Li_3Cs_2B_5O_{10}$ ^[45]	175	0.5	—
$Li_4Sr(BO_3)_2$ ^[38]	186	2	0.056 @ 532 nm ^{b)}
$Ba_4B_{11}O_{20}F$ ^[46]	175	10	—
$Ba_3B_6O_{11}F_2$ ^[47]	<190	3	—
$Sr_3B_6O_{11}F_2$ ^[48]	<190	2.5	0.039 @ 1064 nm
$BaMgBO_3F$ ^[49]	190	0.1	—
$Li_6Rb_5B_{11}O_{22}$ ^[50]	190	0.67	—
$Li_4Rb_3B_7O_{14}$ ^[51]	190	0.67	—
$Li_4Cs_3B_7O_{14}$ ^[52]	190	0.5	—
$Rb_3Al_3B_3O_{10}F$ ^[41]	<200	1.2	—
$K_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$	190	1.5	0.052 @ 532 nm ^{b)}
$KZn_2BO_3Cl_2$ ^[53,54]	194	2.68	—
$RbZn_2BO_3Cl_2$ ^[54]	198	2.85	—
$K_3Sr_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ ^[55]	190	1.7	0.0574 @ 1064 nm
$Cs_3Zn_6B_9O_{21}$ ^[36,37]	<200	3.3	—
$K_3B_6O_{10}Cl$ (KBOC) ^[56]	180	4	0.0477~0.0503 (694.3~404.7 nm)
$Cs_2B_4SiO_9$ ^[57]	190	4.6	—
$Ba_4(BO_3)_3(SiO_4)\cdot Ba_3Cl$ ^[58]	190	1	—
$Ba_4(BO_3)_3(SiO_4)\cdot Ba_3Br$ ^[58]	190	1	—
$Ba_2[B_6O_9(OH)_4]$ ^[59]	190	3	—
$K_2[B_3O_3(OH)_5]$ ^[60]	<200	0.32	—
$Ba_3(ZnB_5O_{10})PO_4$ ^[61,62]	180	4	0.035 @ 532 nm ^{b)}
$NH_4Zn_2BO_3Cl_2$ ^[54]	190	2.82	—
$Rb_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ ^[43,44]	198	1.5	0.057 @ 1064 nm

a) “—”表示没有数据报道; b) 计算值

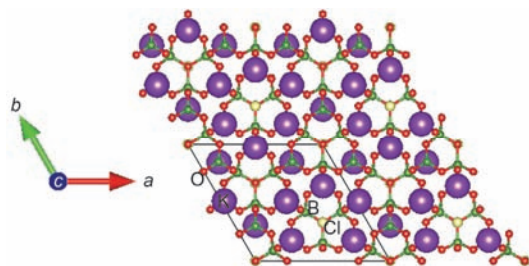


图5 (网络版彩色) $K_3B_6O_{10}Cl$ (KBOC) 结构模型

Figure 5 (Color online) Ball-and-stick representation of $K_3B_6O_{10}Cl$ (KBOC)

用顶部籽晶法成功生长出尺寸为 $35\text{ mm} \times 35\text{ mm} \times 13\text{ mm}$ 的透明晶体 KBOC, 相位匹配范围可达 272 nm , 不潮解, 物化性能稳定, 是一种有望应用于 1112 nm 激光器直接四倍频输出 278 nm 激光的紫外 NLO 材料. 基于理论计算模拟^[67], KBOC 晶体可通过外界加压增加其双折射从而使其最低相位匹配波长蓝移, 使得该晶体的紫外最短匹配波长达 216 nm , 这将有利于实现 Nd:YAG 激光器的直接四倍频 266 nm 激光的输出. 另外, 通过卤素 F 对结构的调控, 本课题组^[57] 合成出无 d^0 和孤对电子的硼酸盐中倍频效应最大的化合物 $Ba_4B_{11}O_{20}F$. 通过在硼酸盐 B-O 框架中引入刚性基团 SiO_4 , 合成了富硼硅酸盐 $Cs_2B_4SiO_9$. 该晶体紫外截止边短于 190 nm , 能够实现相位匹配, 并具有合适的倍频效应 (4.6 KDP), 物化性能稳定, 是一种潜在的深紫外 NLO 材料^[51]. Yu 等人^[61,62] 将 PO_4 基团引入 $(ZnB_5O_{10})_\infty$ 框架合成了 $Ba_3(ZnB_5O_{10})PO_4$ (BZBP) 晶体材料, 该晶体为同成分熔融化合物, 通过顶部籽晶法生长出 $31\text{ mm} \times 23\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ 的 BZBP 晶体, 该材料紫外截止边在 180 nm , 粉末倍频效应测量表明其 I 型相位匹配的效率约 $160 \times \alpha\text{-SiO}_2$, 其在 253.6 和 2325.4 nm 之间的双折射率是 $0.04179 \sim 0.03059$. 李如康课题组^[53] 和叶宁课题组^[54] 通过将 KBBF 中的 BeO_3F 四面体替换为 ZnO_3X 四面体合成了一系列 NLO 晶体 $AZn_2BO_3X_2$ ($A=K, Rb, NH_4$; $X=Cl, Br$). 该系列材料在可见光和紫外区域保持相位匹配, 由于共平面 $[BO_3]$ 三角形和 ZnO_3Cl/Br 四面体畸变的协同效应, 粉末倍频效应是 KBBF 的 2 倍多. 特别提到, 由于 NH_4^+ 离子和 $[Zn_2BO_3Cl_2]_\infty$ 层之间存在相对强的氢键, 使得其在 c 方向上呈现最佳的生长行为, 有利于大晶体的生长.

此外, 探索 NLO 材料也开辟了新的研究体系, 例如在碳酸盐、磷酸盐及其与硼酸盐或卤素等的复合阴

离子体系相继发现了系列材料. 这些新晶体的紫外截止边接近或低于 200 nm , 具有较大的 NLO 系数. 以下总结了具有应用前景的深紫外 NLO 晶体代表材料:

2.3 含氟碳酸盐

CO_3 与 BO_3 , NO_3 , PO_4 等平面基元都具有不对称电子云分布的 π 共轭轨道, 具有较大的微观极化率. 通常碳酸盐系列材料具有大的双折射率和较强的 NLO 效应, 但由于较窄的带隙制约其应用于深紫外 NLO 领域. 关键问题在于 CO_3 基团终端氧原子存在比 BO_3 更严重的“悬挂键”, 导致紫外截止边红移. 由于 F 原子的引入可以增大带隙, 从而弥补这一缺陷, 这就使得复合金属碳酸盐氟化物系列材料能够用于深紫外波段, 并已获得了一些成果. 林哲帅课题组^[68] 通过第一性原理和采用从头计算结构搜寻的方法设计了动力学稳定的氟碳酸盐晶体 $KBeCO_3F$ 和 $RbAlCO_3F_2$, 预测他们具有非常短的紫外截止边 ($142 \sim 152\text{ nm}$), 并提出铍、铝等第二主族和第三主族金属阳离子的配位与 CO_3 基团的组合将极大地增加碳酸盐的带隙. 叶宁课题组^[69] 通过精确控制晶格中碱金属和第二种金属阳离子的相对大小, 实现 CO_3 结构基团的共面平行排列, 合成了系列碱金属-碱土金属复合含氟碳酸盐晶体 ABC_3F ($A=K, Rb, Cs$; $B=Ca, Sr, Ba$), 这些材料均在可见和紫外波段相位匹配, 大部分紫外截止边都在 200 nm 以下, 其中 $KSrCO_3F$ 具有 3.33 倍 KDP 的响应强度. Halasyamani 课题组^[70] 等用顶部籽晶法生长出了 $KSrCO_3F$ 晶体, 测试显示其紫外截止边为 193 nm , 能在 266 nm 倍频输出下呈现了良好的非线性相位匹配性能. Halasyamani 课题组^[71,72] 还合成了 $AMgCO_3F$ ($A=K, Rb$) 系列材料 (图 6), 截止边都在 200 nm 以下. 该系列材料的金属阳离子 Mg^{2+} 的引入使得其与 ab 平面上的碳酸盐基团结合, 并沿 c 方向与氟离子连接, 可以形成一个腔道把 Rb 等离子包含进去; Halasyamani 课题组^[72] 也对比了系列碱金属-碱金属等复合含氟碳酸盐材料 $AMCO_3F$ ($A=$ 碱金属, $M=$ 碱金属, Zn, Cd, Pb) 数据, 发现离子半径较小的阳离子 A 和离子半径较大的阳离子 B 复合将会导致复合含氟碳酸盐倍频效应的增加. 这类复合含氟碳酸盐材料的相关性能总结在表 3 中.

2.4 磷酸盐

长期以来, 深紫外 NLO 晶体材料的探索一直集

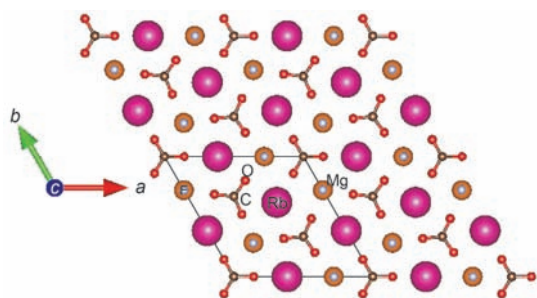
图6 (网络版彩色)RbMgCO₃F结构模型Figure 6 (Color online) Ball-and-stick representation of RbMgCO₃F表3 部分含氟碳酸盐深紫外NLO材料的光学性能比较^{a)}

Table 3 The comparison of optical properties of some carbonate-fluorides deep-UV NLO materials

晶体材料	截止边 (nm)	倍频效应 (×KDP)	双折射率
RbMgCO ₃ F	<190	4	—
Na ₃ Lu(CO ₃) ₂ F ₂ ^[73]	<200	4.21	—
Na ₈ Lu ₂ (CO ₃) ₆ F ₂ ^[73]	<200	4.29	—
KCaCO ₃ F ^[69]	<200	3.61	—
KSrCO ₃ F ^[69]	<200	3.33	0.1049@1064 nm ^[70]
RbCaCO ₃ F ^[69]	<200	1.11	—
RbSrCO ₃ F ^[69]	<200	3.33	—
CsCaCO ₃ F ^[69]	<200	1.11	—
Na ₂ GdCO ₃ F ₃ ^[74]	<200	2	—

a) “—”表示没有数据报道

中在硼酸盐体系. 陈玲课题组^[75]报道了以三聚磷酸根为基本结构单元构建的首例非硼酸盐深紫外NLO晶体材料Ba₃P₃O₁₀X(X=Cl, Br)(BPOC, BPOB). 其中, Ba₃P₃O₁₀Cl单晶测试的光透明波段可低至180 nm(~7 eV), 并且在266 nm倍频输出下呈现了很好的非线性相位匹配性能及0.6倍KDP的倍频响应强度. 与已知的三聚磷酸钠相比较, Ba₃P₃O₁₀X由于空间堆积作用, 使得三聚磷酸根基本构筑单元围绕P—O键旋转, 发生了从中心对称到非对称中心的转变. 该发现也为NLO晶体的结构设计提供了重要的参考.

优良的深紫外NLO晶体既要具有大的NLO效应, 又要具有短的紫外截止边, 而这两种性能在某种程度上是相互冲突的, 这就需要在两者之间达到一个微妙的平衡. 罗军华课题组和林哲帅课题组^[76]将合适离子半径的碱土金属和碱金属阳离子同时引入到磷酸盐中, 成功构建了一种深紫外透光的新型磷酸盐NLO晶体材料RbBa₂(PO₃)₅. 该材料实现了线性光

学性能(紫外截止边=163 nm)和NLO性能(1.4倍KDP)的良好平衡. 同时, RbBa₂(PO₃)₅为同成分熔融, 易于大尺寸晶体生长, 这使得其作为深紫外NLO材料具有潜在应用前景. 理论计算揭示了其倍频效应产生的微观机理: 随着磷氧结构基元中PO₄单元聚合程度的提高, 相应磷氧结构基元的微观NLO系数增大, 这为设计合成高性能的此类材料提供了新的研究思路. 罗军华课题组^[77]还基于一种具有结构柔性的[P₃O₁₀]⁵⁻基元, 对Ba₃P₃O₁₀Cl进行结构裁剪, 成功获得了一种结构相近的新型深紫外NLO材料Ba₅P₆O₂₀. 其倍频效应基本不变, 但其紫外截止边发生显著蓝移, 从而大大拓展了其深紫外波段应用范围. 罗军华课题组^[78]近期又合成了一种新型磷酸盐深紫外NLO晶体RbNaMgP₂O₇, 该晶体在723 K高温下发生可逆的热致相变, 使得其高温相倍频效应增大至低温相的1.5倍. 这类材料的相关性能总结在表4中.

通过在磷酸盐中引入离子半径差异较大的碱金属阳离子, 本课题组和Poepelmeier课题组合作^[79]、罗军华课题组和赵三根课题组合作^[80]分别独立成功设计合成了一种磷酸盐深紫外NLO晶体材料LiCs₂PO₄(图7). 该化合物不仅展现出短的紫外截止

表4 部分磷酸盐深紫外NLO材料的光学性能比较^{a)}

Table 4 The comparison of optical properties of some phosphate deep-UV NLO materials

晶体材料	截止边 (nm)	倍频效应 (×KDP)	双折射率 @1064 nm
LiCs ₂ PO ₄ ^[79]	174	2.6	—
Rb ₂ Ba ₃ (P ₂ O ₇) ₂	<200	0.3	—
Cs ₂ Ba ₃ (P ₂ O ₇) ₂ ^[80]	<176	弱	—
Ba ₃ P ₃ O ₁₀ Cl ^[81]	180	0.6	0.028 ^{b)}
Ba ₃ P ₃ O ₁₀ Br ^[81]	<200	0.5	0.023 ^{b)}
Ba ₅ P ₆ O ₂₀ ^[77]	167	0.8	—
CsLa(PO ₃) ₄ ^[82]	167	0.5	—
KL(PO ₃) ₄ ^[83]	162	0.7	—
KPb ₂ (PO ₃) ₅ ^[84]	177	0.5	—
KBa ₂ (PO ₃) ₅ ^[85]	167	0.9	—
RbBa ₂ (PO ₃) ₅	163	1.4	—
CsLiCdP ₂ O ₇ ^[86]	<200	1.5	—
K ₄ Mg ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^[87]	170	~1.3	0.007 ^{b)}
Rb ₄ Mg ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^[86]	<200	1.4	0.009 ^{b)}
Cs ₆ Mg ₆ (PO ₃) ₁₈ ^[88]	<190	0.1	—
RbNaMgP ₂ O ₇ ^[78]	185	0.9	—

a) “—”表示没有数据报道; b) 计算值

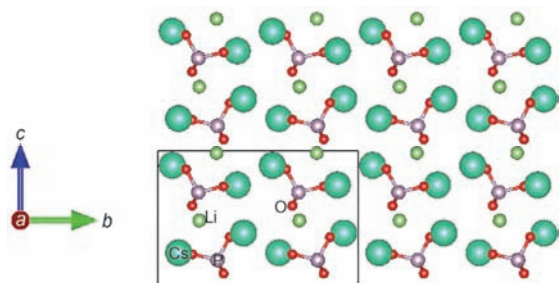


图7 (网络版彩色) LiCs₂PO₄ 结构模型
Figure 7 (Color online) Ball-and-stick representation of LiCs₂PO₄

边(174 nm), 而且具有大倍频效应(2.6倍KDP), 是迄今为止磷酸盐深紫外NLO材料体系中倍频效应最大的化合物. 同时, LiCs₂PO₄能够实现1064 nm下相位匹配, 晶体易于生长, 可望作为新型紫外NLO晶体材料. 理论计算发现该材料晶体结构中LiO₄-PO₄基团的特殊共边连接方式有利于O-2p非键轨道的定向排列, 导致磷氧结构基元微观NLO系数的有效叠加, 从而使LiCs₂PO₄显示出较大的倍频效应. 这为设计合成此类材料提供了一种新颖的倍频效应增益机制. 但是由于目前磷酸盐系列深紫外NLO晶体尚未生长出适合测试的大尺寸单晶, 因此双折射率、相位匹配波长等数据尚未见报道.

2.5 氟化硼酸盐

严格来讲, 含氟硼酸盐(习惯称为氟硼酸盐)可分为两类: (1) 晶体中F原子仅和金属阳离子连接, 形成金属-氟离子键, 类比于一种复盐, 可称为硼酸盐氟化物(borate fluoride). 著名的KBBF晶体应属于该类化合物, 但由于习惯命名, 仍称为氟硼酸钾; (2) 晶体中F原子与B原子直接连接, 形成硼-氟共价键, 可成为氟化硼酸盐(fluorooxoborate). BiB₂O₄F^[90]是这一类代表化合物中最早报道硼-氟共价键的材料, 本课题组^[91]随后又在开放体系下合成了Na₂B₆O₉F₂晶体, 具有短的紫外截止边(169 nm)和合适的双折射率(0.080@589.3 nm). Jansen课题组合成了第1个含锂氟化硼酸盐材料LiB₆O₉F^[92], 随后又合成了Li₂B₆O₉F₂^[93]和Li₂B₃O₄F₃^[94]. 本课题组^[95]重新又对这一系列材料的NLO特性进行了深入研究, 提出具有B-F键的含氟硼酸盐是设计制备深紫外NLO晶体材料的理想体系, 其优势体现在: (1) 利于紫外截止边的蓝移. 由于F是电负性最大的元素, 将F引入硼酸盐体系后, 无论是与金属元素还是与硼配位, 相较于O原子, 都能够提

高带隙. 例如具有同种结构的BiB₂O₄F和BiB₂O₄(OH)两种化合物, F离子取代羟基以后, 其截止边紫移了约20 nm^[90]; (2) F具有强烈的吸电子特性, 有利于增加晶体结构畸变从而使材料产生大倍频效应; (3) F原子的引入可以导致功能基元极化率各向异性, 增加光学各向异性, 有利于提高双折射率. 特别对于形成B-F键的氟化硼酸盐, F取代O能够形成新的功能基团: BO_{4-x}F_x(x=1~3). 利用第一性原理方法对引入了F离子的(BO₃F)⁴⁻, (BO₂F₂)³⁻, (BOF₃)²⁻基团和(BO₄)⁵⁻基团进行了对比计算, 发现该类基团拥有比(BO₄)⁵⁻大的超极化率和极化率各向异性(表5). 通过该类基团在晶体结构中的合理排列, 可以增大晶体的双折射率从而实现深紫外相位匹配. 此外, 这种基于BO_{4-x}F_x四面体基元获得较大双折射率的策略, 能够有效地避免传统二维层状结构引起的晶体生长问题, 可望获得无层状习性的NLO晶体.

目前最具有研究前景的材料包括Li₂B₆O₉F₂(LBOF)^[95]晶体、NH₄B₄O₆F(ABF)^[96]晶体和CsB₄O₆F(CBF)^[97]晶体.

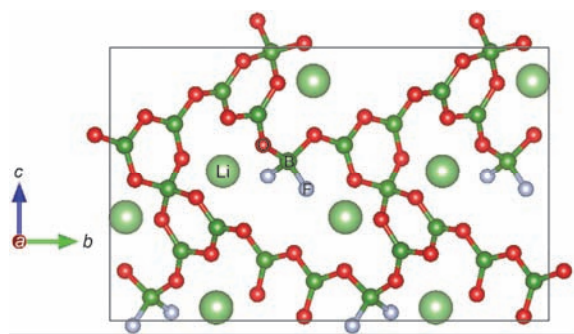
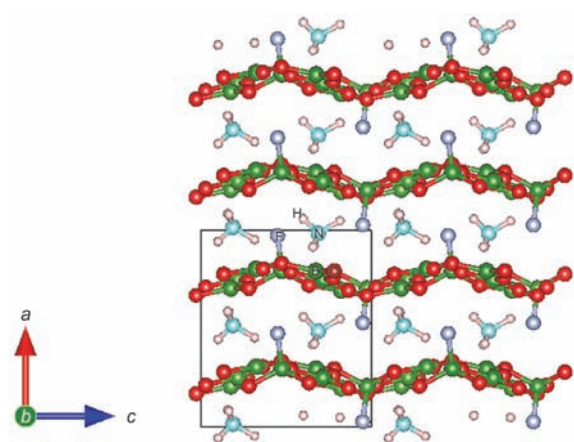
(i) Li₂B₆O₉F₂(LBOF)^[95]晶体(图8): 该材料在400 nm基频波对应的 $n_z=1.5499$, $n_x=1.4790$, 计算双折射率为0.0709; 粉末倍频效应测试表明晶体在532 nm基频波能够实现266 nm波相位匹配, 倍频效应与BBO相当, 有望实现深紫外相位匹配.

(ii) NH₄B₄O₆F(ABF)^[96]晶体(图9): 借鉴KBBF晶体的结构特征, 通过以NH⁴⁺替代K⁺, (BO₃F)⁴⁻替代(BeO₃F)⁵⁻的共同替代方法设计合成了ABF晶体. 该材料具有非常短的紫外截止边(156 nm), 较大的倍频系数(3×KDP)和适中的双折射率能够满足深紫外相位匹配(最短匹配波长158 nm). 同时, 与KBBF相比,

表5 (BO₃F)⁴⁻, (BO₂F₂)³⁻, (BOF₃)²⁻, (BF₄)⁻基团与(BO₄)⁵⁻, (BO₃)³⁻基团的极性、超极化率、HUMO-LUMO能隙的计算特性

Table 5 Calculated properties of [BOF] groups and of (BO₃)³⁻ and (BO₄)⁵⁻, such as dipole moment, hyperpolarizability ($|\beta_{max}|$), and HUMO-LUMO gap (E_g)

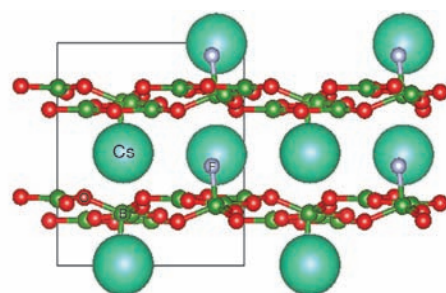
基团	极性 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	超极化率 $ \beta_{max} $	HUMO-LUMO 能隙(eV)
(BO ₃ F) ⁴⁻	17.7, 19.1, 19.2	$\beta_{xxx}=39.5$	9.7
(BO ₂ F ₂) ³⁻	14.6, 17.5, 18.0	$\beta_{zzz}=-82.6$	9.2
(BOF ₃) ²⁻	14.1, 11.6, 11.6	$\beta_{xxx}=-30.9$	9.5
(BF ₄) ⁻	10.7, 10.7, 10.7	$\beta_{xxx}=-5.1$	15.7
(BO ₄) ⁵⁻	20.2, 20.2, 20.2	$\beta_{zzz}=-4.1$	10.7
(BO ₃) ³⁻	21.1, 21.1, 14.0	$\beta_{xxx}=10.8$	8.5

图8 (网络版彩色) $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ 结构模型Figure 8 (Color online) Ball-and-stick representation of $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ 图9 (网络版彩色) $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ (ABF) 结构模型Figure 9 (Color online) Ball-and-stick representation of $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ (ABF)

ABF的晶体结构更加紧凑,层间作用力显著增强,从而消除了层状生长习性,获得了毫米级的晶体.此外,该材料原料不含剧毒铍元素,且倍频效应是KBBF的2.5倍,可用于深紫外激光光源获得更高的转换效率.

(iii) $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ (CBF)^[97]晶体(图10):通过材料结构基元重组的设计思路,将BBO中的 B_3O_6 基元引入结构中,同时引入 BO_3F 基元替代KBBF中剧毒的 BeO_3F ,设计合成了CBF.该晶体紫外截止边达到155 nm,倍频效应为1.9倍KDP(KBBF为1.2倍),具有大的双折射率,最短相位匹配波长预计达到171 nm,且具有良好的热稳定性,该晶体为同成分熔融化合物,容易生长大尺寸晶体,是非常有前景的深紫外NLO晶体.

基于阳离子结构调控策略,本课题组^[98]近期又合成一系列新型碱金属氟硼酸盐非线性光学晶体材料, $\text{RbB}_4\text{O}_6\text{F}$ (RBF), $\text{CsKB}_8\text{O}_{12}\text{F}_2$ (CKBF), $\text{CsRbB}_8\text{O}_{12}\text{F}_2$

图10 (网络版彩色) $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ (CBF) 结构模型Figure 10 (Color online) Ball-and-stick representation of $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ (CBF)

(CRBF).其中晶体结构分析揭示了RBF,CKBF和CRBF的结构基本相同,均由二维层状结构的 $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]$ 阴离子基团和空隙填充的阳离子组成.这3种材料和ABF,CBF一样,同属于 $\text{AB}_4\text{O}_6\text{F}$ 族(A=碱土金属阳离子)系列材料.进一步对比发现,阳离子对 $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]$ 阴离子基团对称性和整体结构结构调控方面具有重要的作用.同时研究表明,这些材料都具有非常短的紫外吸收边(<190 nm),并且粉末倍频效应为商业化KDP材料的0.8~1.9倍,同前面报道的 $\text{AB}_4\text{O}_6\text{F}$ 同族晶体一样有望作为深紫外非线性光学晶体材料.其中,CKBF晶体属于单轴晶,晶体器件加工相比于其他同族化合物更容易,综合性能较优.

此外,本课题组^[99]和叶宁课题组^[100]近期分别报道了 $\text{SrB}_5\text{O}_7\text{F}_3$ (SBOF)和 $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{O}_{14}\text{F}_6$ (M=Ca, Sr)(CBOF和SBOF)等碱土金属氟硼酸盐深紫外非线性光学晶体.其中SBOF由本课题组合成,该材料是由共边连接的双环 $\text{B}_5\text{O}_9\text{F}_3$ 基本构筑基元构成,具有大的双折射率(0.07@1064 nm),最短相位匹配波长可达到180 nm,且具有良好的热稳定性.CBOF和SBOF两种同构氟硼酸盐,它们的倍频效应分别为2.3倍KDP和2.5倍KDP,这两种材料也具有较好的热稳定性,在630℃依然能稳定存在.这类材料的相关性能总结在表6中.

3 探索新型NLO晶体的创新方法

探索新型NLO晶体的研发方式通常以实验为主.合成新化合物的方法包括固相合成、溶液法、熔体法、水热法、助熔剂法等.传统NLO晶体材料的研发基本凭借科研工作者的经验和直觉,依赖于基数庞大的“重复法”实验.这种材料研发方式,需要长时间、大范围和重复的实验过程,耗费大量的人力物力和时

表6 部分氟化硼酸盐深紫外NLO材料的光学性能比较^{a)}

Table 6 The comparison of optical properties of some fluorooxoborates deep-UV NLO materials

晶体材料	截止边 (nm)	倍频效应 (×KDP)	双折射率 @1064 nm
Li ₂ B ₆ O ₉ F ₂ ^[95]	<190	0.9	0.07 ^{b)}
NH ₄ B ₄ O ₆ F (ABF) ^[96]	156	3	0.1171
KB(PO ₄)F ^[101]	<200	1.21	0.044 ^{b)}
CsB ₄ O ₆ F (CBF) ^[97]	155	1.9	0.11372
RbB ₄ O ₆ F(RBF) ^[98]	<190	0.8	–
CsKB ₈ O ₁₂ F ₂ (CKBF) ^[98]	<190	1.9	–
CsRbB ₈ O ₁₂ F ₂ (CRBF) ^[98]	<190	1.1	–
SrB ₅ O ₇ F ₃ (SBOF)	<180 ^[99] <200 ^[100]	1.6 2.5	0.07 0.111@546.1 nm
Ca ₂ B ₁₀ O ₁₄ F ₆ (CBOF) ^[100]	<200	2.3	0.105@546.1 nm

a) “–”表示数据未报道; b) 计算值

间,也难以保证能够得到理想的材料.2011年6月,美国提出了“材料基因组计划”^[102],试图通过将材料的模拟手段和材料的合成手段有效的结合起来,从而有目的按照人们的需求来开发出特定功能的材料.为了加速先进多功能材料的发现,功能性集成设计和基于第一性原理的结构预测方法已经成为了材料科学领域的全球研究热点.

随着第一性原理方法的发展,人们发展了一些NLO晶体材料的理论预测方法,如经典的同构结构替代和高通量实验结构筛选.这些方法已经取得了一些成绩,但是都不能有效的确定未知体系结构的能量稳定性,从头预测晶体结构,并指导未知体系的实验合成.近10年来,人们发展了基于第一性原理的结构预测方法,即利用跨越势垒的方法在势能面上搜寻全局能量最小的晶体结构.例如,基于遗传算法的结构预测USPEX(Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)软件^[103,104]是晶体结构预测的一个强有力的工具.该方法已经能够较好地预测许多材料,如拓扑绝缘体、超导材料、超硬材料、高能密度材料、太阳能电池材料等.

理论结构预测的方法也可以用于新型NLO晶体的探索工作.研究人员通过可靠的结构计算和模拟优化,可以预测给定化学组分下的晶体结构,并能够准确评估其NLO性质,从而指导实验进行下一步合成.在这方面的的工作已有一些初步尝试.例如,章永凡课题组^[105]采用改进的遗传学算法,成功从头预测了AgGaS₂和LiAsSe₂两种晶体的晶体结构,并对这两

个晶体计算的光学性质和实验获得的数据进行了对比.研究发现,预测的晶体结构和性质与实验值吻合非常好,从而验证了理论预测方法的可行性.程文旦课题组^[106]通过结合第一性原理计算,从30000多种可能构型中筛选出BiInS₃晶体的3个稳定相.其中,实验报道存在BiInS₃晶体的*Pnma*空间群的结构只是其中的一个亚稳相,而最稳定的*P2₁*非心相具有非常大的NLO系数和足够的双折射,有望成为新型的中远红外NLO晶体.本课题组^[107]首次将基于群体智能算法的CALYPSO(crystal structural analysis by particle swarm optimization)方法引入到NLO晶体材料的设计当中.通过严格的搜寻Na-Be-B-O体系中的自由能面,理论上预测了4个低能量的NaBeBO₃结构.其中,空间群为*P6̄*的NaBeBO₃晶体材料,理论预测其截止边在170 nm左右,倍频效应较好(与KDP的倍频效应相当),双折射值在0.08左右,并且削弱了层状生长习性,因此它是深紫外NLO晶体良好的备选材料.林哲帅课题组^[108]基于第一性原理,通过合理的分子剪裁设计预测了BaB₄O₆F₂, KB₄O₆F-I和KB₄O₆F-II等3个动力学稳定和机械稳定的深紫外NLO材料.其中KB₄O₆F-II的性能尤其突出,通过计算调整(BO₃F)⁴⁻结构基元的数量和位置,使该化合物具有完美平面构型,其在深紫外区域所表现出的NLO光学性能几乎超过KBBF晶体.上述例子为实验探索新型的NLO晶体材料提供了直接的理论指导,将会成为未来探索新型NLO晶体的一个很有潜力的发展方向和重要手段.

4 结语及展望

目前深紫外NLO晶体材料已深入到激光科学技术的各个领域,已成为激光变频、电光调制和光折变晶体记忆和存储等技术必不可少的晶体材料.NLO材料的突破,能极大地促进深紫外激光器领域科学技术的快速发展,从而推动激光技术在物理、化学、材料、信息、生命等多领域开创交叉创新研究新热点,从而有利于我国在该领域的研究占据国际领先地位.本文总结了近年来深紫外NLO晶体发展的一些有代表性的成果,并对未来的新型深紫外NLO晶体提出可以选择的研究策略和可能的发展方向.但是新材料的探索是一个非常困难、复杂、长期的系统工程.到目前为止,新型深紫外NLO材料的探索仍属于初期阶段,“带隙-NLO系数-双折射率”的制约关系仍困

扰着我们;此外,生长出合适尺寸的深紫外NLO晶体仍然任重而道远,需要不断的尝试和优化.为了获得综合性能优异的下一代深紫外NLO晶体,仍需要结合实际需求,开展更为全面、深入的研究.

参考文献

- 1 Cyranoski D. Materials science: China's crystal cache. *Nature*, 2009, 457: 953–955
- 2 Tressaud A, Poepplmeier K R. *Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials: Progress in Fluorine Science Series*. Amsterdam: Elsevier, 2016
- 3 Yao W, He R, Wang X, et al. Analysis of deep-UV nonlinear optical borates: Approaching the end. *Adv Opt Mater*, 2014, 2: 411–417
- 4 Chen C T, Liu L J, Wang X Y. Progress review of the deep-UV nonlinear optical crystal $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (in Chinese). *Physics*, 2014, 43: 520–527 [陈创天, 刘丽娟, 王晓洋. 深紫外非线性光学晶体 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 的研究进展. *物理*, 2014, 43: 520–527]
- 5 Tran T T, Yu H W, Rondinelli J M, et al. Deep ultraviolet nonlinear optical materials. *Chem Mater*, 2016, 28: 5238–5258
- 6 Halasyamani P S, Zhang W G. Viewpoint: Inorganic materials for UV and deep-UV nonlinear-optical applications. *Inorg Chem*, 2017, 56: 12077–12085
- 7 Eimerl D, Davis L, Velsko S, et al. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate. *J Appl Phys*, 1987, 62: 1968–1983
- 8 Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, et al. New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 . *J Opt Soc Am B*, 1989, 6: 616–621
- 9 Yang Y, Jiang X X, Lin Z S, et al. Borate-based ultraviolet and deep-ultraviolet nonlinear optical crystals. *Crystals*, 2017, 7: 1–16
- 10 Wu Y C, Chen C T. Calculation of SHG coefficient of KB5 crystal based on ionic group theory. *Acta Phytophysiol Sin*, 1986, 35: 1–6
- 11 Krogh-Moe J. The crystal structure of cesium triborate, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Crystallogr*, 1960, 13: 889–892
- 12 Mori Y, Kuroda I, Nakajima S, et al. New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate. *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 1818–1820
- 13 Chen C T, Yao W J. Discovery of KBBF family crystals and capability of deep-ultraviolet harmonic generation (in Chinese). *Acta Opt Sin*, 2011, 31: 82–90 [陈创天, 姚文娟. KBBF 族非线性光学晶体的发现及其深紫外谐波输出能力. *光学学报*, 2011, 31: 82–90]
- 14 Chen C T. An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear optical effects of crystals (I): A theoretical calculation of electro-optical and second optical harmonic coefficients of barium titanate crystals based on a deformed oxygen-octahedra (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 1976, 25: 146–161 [陈创天. 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论(I)——利用氧八面体畸变模型计算 BaTiO_3 晶体电光及倍频系数. *物理学报*, 1976, 25: 146–161]
- 15 Chen C T. An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear optical effects of crystals (III): A theoretical calculation of the electro-optical and optical second harmonic coefficients for LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN crystals based on a deformed oxygen-octahedra ionic grouping model (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 1977, 26: 486–499 [陈创天. 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论(III)——利用畸变氧八面体的离子基团模型计算 LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 , BNN 晶体的电光和倍频系数. *物理学报*, 1977, 26: 486–499]
- 16 Chen C T. An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear optical effects of crystals (II): A theoretical calculation of the second harmonic optical coefficients of the lithium iodate crystal based on a highly deformed oxygen-octahedra model in the iodate group $(\text{IO}_3)^{-1}$ (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 1977, 26: 124–132 [陈创天. 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论(II)——利用 $(\text{IO}_3)^{-1}$ 离子基团的分子轨道计算 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体的倍频系数. *物理学报*, 1977, 26: 124–132]
- 17 Chen C T. An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear optical effects of crystals (IV): The calculation of linear optical susceptibilities in crystals of the perovskite and the tungsten bronze structure types (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 1978, 27: 41–46 [陈创天. 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论(IV)——钙钛矿, 钨青铜型, LiNbO_3 型晶体线性极化率计算. *物理学报*, 1978, 27: 41–46]
- 18 Chen C T. *Development of New Nonlinear Optical Crystals in the Borate Series*. Washington DC: ACS Publications, 1991
- 19 Chen C T, Wu Y C, Li R K. The anionic group theory of the non-linear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series. *Int Rev Phys Chem*, 1989, 8: 65–91
- 20 Mei L F, He C Z, Chen C T. Flux growth of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$. *J Cryst Growth*, 1993, 132: 609–610
- 21 Chen C T, Luo S Y, Wang X Y, et al. Deep UV nonlinear optical crystal: $\text{RbBe}_2(\text{BO}_3)\text{F}_2$. *J Opt Soc Am B*, 2009, 26: 1519–1525
- 22 Huang H W, Chen C T, Wang X Y, et al. Ultraviolet nonlinear optical crystal: $\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$. *J Opt Soc Am B*, 2011, 28: 2186–2190
- 23 Jones-Bey H. Deep-UV applications await improved nonlinear optics. *Laser Focus World*, 1998, 34: 127–134
- 24 Chen C T, Xu Z Y. Prism coupling technique and deep-UV harmonic output of KBBF crystal (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2002, 31: 224–227 [陈创天, 许祖彦. KBBF 晶体的棱镜耦合技术和深紫外谐波输出. *人工晶体学报*, 2002, 31: 224–227]
- 25 Liu L J, Chen C T. Recent advances in new deep-UV nonlinear optical crystal $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ family (in Chinese). *Mater Chin*, 2010, 29: 16–20 [刘丽娟, 陈创天. 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. *中国材料进展*, 2010, 29: 16–20]

- 26 Chen C T, Wang Y B, Wu B C, et al. Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$. *Nature*, 1995, 373: 322–324
- 27 Qi H, Chen C T. Growth of a new nonlinear optical crystal $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ by TSSG method. *Chem Lett*, 2001, 30: 352–353
- 28 Hu Z G, Yoshimura M, Mori Y, et al. Growth of a new nonlinear optical crystal-BaAlBO₃F₂. *J Cryst Growth*, 2004, 260: 287–290
- 29 Hu Z G, Higashiyama T, Yoshimura M, et al. A new nonlinear optical borate crystal $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (KAB). *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37: L1093
- 30 Huang H W, Yao J Y, Lin Z S, et al. Molecular engineering design to resolve the layering habit and polymorphism problems in deep UV NLO crystals: New structures in $\text{MM}'\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ ($\text{M}=\text{Na}$, $\text{M}'=\text{Ca}$; $\text{M}=\text{K}$, $\text{M}'=\text{Ca}$, Sr). *Chem Mater*, 2011, 23: 5457–5463
- 31 Huang H W, Yao J Y, Lin Z S, et al. $\text{NaSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_4$: A promising deep-ultraviolet nonlinear optical material resulting from the cooperative alignment of the $\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_{12}\text{F}^{10-}$ anionic group. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9141–9144
- 32 Huang H W, Liu L J, Jin S F, et al. Deep-ultraviolet nonlinear optical materials: $\text{Na}_2\text{Be}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$ and $\text{LiNa}_5\text{Be}_{12}\text{B}_{12}\text{O}_{33}$. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 18319–18322
- 33 Wang S C, Ye N. $\text{Na}_2\text{CsBe}_6\text{B}_5\text{O}_{15}$: An alkaline beryllium borate as a deep-UV nonlinear optical crystal. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11458–11461
- 34 Wang S C, Ye N, Li W, et al. Alkaline beryllium borate NaBeB_3O_6 and $\text{ABe}_2\text{B}_3\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{K}$, Rb) as UV nonlinear optical crystals. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8779–8786
- 35 Yan X, Luo S Y, Lin Z S, et al. $\text{ReBe}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ ($\text{Re}=\text{Y}$, Gd): Rare-earth beryllium borates as deep-ultraviolet nonlinear-optical materials. *Inorg Chem*, 2014, 53: 1952–1954
- 36 Yu H W, Wu H P, Pan S L, et al. $\text{Cs}_3\text{Zn}_6\text{B}_9\text{O}_{21}$: A chemically benign member of the KBBF family exhibiting the largest second harmonic generation response. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 1264–1267
- 37 Zhao S G, Zhang J, Zhang S Q, et al. A new UV nonlinear optical material $\text{CsZn}_2\text{B}_3\text{O}_7\text{:ZnO}_4$ tetrahedra double the efficiency of second-harmonic generation. *Inorg Chem*, 2014, 53: 2521–2527
- 38 Zhao S G, Gong P F, Bai L, et al. Beryllium-free $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$ for deep-ultraviolet nonlinear optical applications. *Nat Commun*, 2014, 5: 4019–4025
- 39 Chen C T. A localized quantal theoretical treatment, based on an anionic coordination polyhedron model, for the EO and SHG effects in crystals or the mixed-oxide types. *Sci Sin Math*, 1979, 22: 756–776
- 40 Zhao S G, Kang L, Shen Y G, et al. Designing a beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical material without a structural instability problem. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2961–2964
- 41 Zhao S G, Gong P F, Luo S Y, et al. Beryllium-free $\text{Rb}_3\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_{10}\text{F}$ with reinforced interlayer bonding as a deep-ultraviolet nonlinear optical crystal. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2207–2210
- 42 Wang X, Yan X, Luo S, et al. Flux growth of large KBBF crystals by localized spontaneous nucleation. *J Cryst Growth*, 2011, 318: 610–612
- 43 Shen Y G, Zhao S G, Yang Y, et al. A new KBBF-family nonlinear optical material with strong interlayer bonding. *Adv Opt Mater*, 2017, 17: 4422–4427
- 44 Yu H W, Young J, Wu H P, et al. The next-generation of nonlinear optical materials: $\text{Rb}_3\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ —Synthesis, characterization, and crystal growth. *Adv Opt Mater*, 2017, 5: 1700840
- 45 Yun Y, Lie P S, Ling H X, et al. A congruently melting and deep UV nonlinear optical material: $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$. *J Mater Chem*, 2011, 21: 2890–2894
- 46 Wu H P, Yu H W, Yang Z H, et al. Designing a deep-ultraviolet nonlinear optical material with a large second harmonic generation response. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 4215–4218
- 47 Yu H W, Wu H P, Pan S L, et al. A novel deep UV nonlinear optical crystal $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$, with a new fundamental building block, B_6O_{14} group. *J Mater Chem*, 2012, 22: 9665–9670
- 48 Huang Z J, Su X, Pan S L, et al. $\text{Sr}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$: A promising polar fluoroborate with short UV absorption edge and moderate second harmonic generation response. *Scr Mater*, 2013, 69: 449–452
- 49 Li R K, Chen P. Cation coordination control of anionic group alignment to maximize SHG effects in the BaMBO_3F ($\text{M}=\text{Zn}$, Mg) series. *Inorg Chem*, 2010, 49: 1561–1565
- 50 Yang Y, Pan S L, Li H Y, et al. A new lithium rubidium borate $\text{Li}_6\text{Rb}_5\text{B}_{11}\text{O}_{22}$ with isolated $\text{B}_{11}\text{O}_{22}$ building blocks. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 3912–3916
- 51 Zhang B B, Yang Z H, Yang Y, et al. p -(p,π^*) interaction mechanism revealing and accordingly designed new member in deep-ultraviolet NLO borates $\text{Li}_n\text{M}_{n-1}\text{B}_{2n-1}\text{O}_{4n-2}$ ($\text{M}=\text{Cs/Rb}$, $n=3, 4, 6$). *J Mater Chem*, 2014, 2: 4133–4141
- 52 Wang L, Pan S L, Chang L X, et al. $\text{Li}_4\text{Cs}_3\text{B}_7\text{O}_{14}$: Synthesis, crystal structure, and optical properties. *Inorg Chem*, 2011, 50: 2415–2419
- 53 Huang Q, Liu L J, Wang X Y, et al. Beryllium-free KBBF family of nonlinear-optical crystals: $\text{AZn}_2\text{BO}_3\text{X}_2$ ($\text{A}=\text{Na}$, K , Rb ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br). *Inorg Chem*, 2016, 55: 12496–12499
- 54 Yang G S, Gong P F, Lin Z S, et al. $\text{AZn}_2\text{BO}_3\text{X}_2$ ($\text{A}=\text{K}$, Rb , NH_4 ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br): New members of KBBF family exhibiting large SHG response and the enhancement of layer interaction by modified structures. *Chem Mater*, 2016, 28: 9122–9131

- 55 Wu H P, Yu H W, Pan S L, et al. Deep-ultraviolet nonlinear-optical material $K_3Sr_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$: Addressing the structural instability problem in $KBe_2BO_3F_2$. *Inorg Chem*, 2017, 56: 8755–8758
- 56 Wu H P, Pan S L, Poeppelmeier K R, et al. $K_3B_6O_{10}Cl$: A new structure analogous to perovskite with a large second harmonic generation response and deep UV absorption edge. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 7786–7790
- 57 Wu H P, Yu H W, Pan S L, et al. $Cs_2B_4SiO_9$: A deep-ultraviolet nonlinear optical crystal. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3406–3410
- 58 Lin X X, Zhang F F, Pan S L, et al. $Ba_4(BO_3)_3(SiO_4) \cdot Ba_3X$ ($X=Cl, Br$): New salt-inclusion borosilicate halides as potential deep UV nonlinear optical materials. *J Mater Chem*, 2014, 2: 4257–4264
- 59 Wang L, Pan S L, Chang L X, et al. UV nonlinear optical crystal $Ba_2B_6O_9(OH)_4$ featuring unique chiral layers with a new $B_{18}O_{42}$ circle based on BO_3 and BO_4 units. *Inorg Chem*, 2012, 51: 1852–1858
- 60 Wang Q, Lin C S, Zou G H, et al. $K_2B_3O_3(OH)_5$: A new deep-UV nonlinear optical crystal with isolated $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ anionic groups. *J Alloys Compd*, 2017, 735: 677–683
- 61 Yu H W, Zhang W G, Young J, et al. Design and synthesis of the beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical material $Ba_3(ZnB_5O_{10})PO_4$. *Adv Mater*, 2015, 27: 7380–7385
- 62 Yu H W, Cantwell J, Wu H P, et al. Top-seeded solution crystal growth, morphology, optical and thermal properties of $Ba_3(ZnB_5O_{10})PO_4$. *Cryst Growth Des*, 2016, 16: 3976–3982
- 63 Wang Y, Pan S L. Recent development of metal borate halides: Crystal chemistry and application in second-order NLO materials. *Coord Chem Rev*, 2016, 323: 15–35
- 64 Zhang M, Pan S L, Fan X Y, et al. Crystal growth and optical properties of a noncentrosymmetric haloid borate, $K_3B_6O_{10}Br$. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13: 2899–2903
- 65 Xia M J, Xu B, Li R K. Growth and nonlinear optical properties of $K_3B_6O_{10}Br$ crystal. *J Cryst Growth*, 2014, 404: 65–68
- 66 Zhang M, Su X, Pan S L, et al. Linear and nonlinear optical properties of $K_3B_6O_{10}Br$ single crystal: Experiment and calculation. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 11849–11856
- 67 Zhang B B, Lee M H, Yang Z H, et al. Simulated pressure-induced blue-shift of phase-matching region and nonlinear optical mechanism for $K_3B_6O_{10}X$ ($X=Cl, Br$). *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 031906
- 68 Kang L, Luo S Y, Huang H W, et al. Prospects for fluoride carbonate nonlinear optical crystals in the UV and deep-UV regions. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 25684–25692
- 69 Zou G H, Ye N, Huang L, et al. Alkaline-alkaline earth fluoride carbonate crystals $ABCO_3F$ ($A=K, Rb, Cs; B=Ca, Sr, Ba$) as nonlinear optical materials. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20001–20007
- 70 Zhang W G, Halasyamani P S. Crystal growth and optical properties of a UV nonlinear optical material $KSrCO_3F$. *CrystEngComm*, 2017, 19: 4742–4748
- 71 Tran T T, He J G, Rondinelli J M, et al. $RbMgCO_3F$: A new beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical material. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10504–10507
- 72 Tran T T, Young J, Rondinelli J M, et al. Mixed-metal carbonate fluorides as deep-ultraviolet nonlinear optical materials. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1285–1295
- 73 Luo M, Ye N, Zou G H, et al. $Na_8Lu_2(CO_3)_6F_2$ and $Na_3Lu(CO_3)_2F_2$: Rare earth fluoride carbonates as deep-UV nonlinear optical materials. *Chem Mater*, 2013, 25: 3147–3153
- 74 Huang L, Wang Q, Lin C S, et al. Synthesis and characterization of a new beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical material: $Na_2GdCO_3F_3$. *J Alloys Compd*, 2017, 724: 1057–1063
- 75 Yu P, Wu L M, Zhou L J, et al. Deep-ultraviolet transparent phosphates $RbBa_2(PO_3)_5$ and $Rb_2Ba_3(P_2O_7)_2$ show nonlinear optical activity from condensation of PO_4^{3-} units. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8560–8563
- 76 Zhao S G, Gong P F, Luo S Y, et al. Deep-ultraviolet transparent phosphates $RbBa_2(PO_3)_5$ and $Rb_2Ba_3(P_2O_7)_2$ show nonlinear optical activity from condensation of PO_4^{3-} units. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8560–8563
- 77 Zhao S G, Gong P F, Luo S Y, et al. Tailored synthesis of a nonlinear optical phosphate with a short absorption edge. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4217–4221
- 78 Zhao S G, Yang X Y, Yang Y, et al. Non-centrosymmetric $RbNaMgP_2O_7$ with unprecedented thermo-induced enhancement of second harmonic generation. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1592–1595
- 79 Li L, Wang Y, Lei B H, et al. A new deep-ultraviolet transparent orthophosphate $LiCs_2PO_4$ with Large second harmonic generation response. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 9101–9104
- 80 Li L, Han S J, Lei B H, et al. Three new phosphates with isolated P_2O_7 units: Noncentrosymmetric $Cs_2Ba_3(P_2O_7)_2$ and centrosymmetric $Cs_2BaP_2O_7$ and $LiCsBaP_2O_7$. *Dalton Trans*, 2016, 45: 3936–3942
- 81 Yu P, Wu L M, Zhou L J, et al. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals: $Ba_3P_3O_{10}X$ ($X= Cl, Br$). *J Am Chem Soc*, 2013, 136: 480–487

- 82 Sun T Q, Shan P, Chen H, et al. Growth and properties of a noncentrosymmetric polyphosphate CsLa(PO₃)₄ crystal with deep-ultraviolet transparency. *CrystEngComm*, 2014, 16: 10497–10504
- 83 Shan P, Sun T Q, Chen H, et al. Crystal growth and optical characteristics of beryllium-free polyphosphate, KLa(PO₃)₄, a possible deep-ultraviolet nonlinear optical crystal. *Sci Rep*, 2016, 6: 25201
- 84 Abudourehman M, Han S J, Lei B H, et al. KPb₂(PO₃)₅: A novel nonlinear optical lead polyphosphate with a short deep-UV cutoff edge. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 10630–10637
- 85 Shan P, Sun T Q, Liu H D, et al. Growth, properties, and theoretical analysis of KBa₂(PO₃)₅ single crystal. *Cryst Growth Des*, 2016, 16: 5588–5592
- 86 Shen Y G, Zhao S G, Zhao B Q, et al. Strong nonlinear-optical response in the pyrophosphate CsLiCdP₂O₇ with a short cutoff edge. *Inorg Chem*, 2016, 55: 11626–11629
- 87 Yu H W, Young J, Wu H P, et al. M₄Mg₄(P₂O₇)₃ (M=K, Rb): Structural engineering of pyrophosphates for nonlinear optical applications. *Chem Mater*, 2017, 29: 1845–1855
- 88 Chen Y G, Xing M L, Liu P F, et al. Two phosphates: Noncentrosymmetric Cs₆Mg₆(PO₃)₁₈ and centrosymmetric Cs₂MgZn₂(P₂O₇)₂. *Inorg Chem*, 2017, 56: 845–851
- 89 Shen Y G, Yang Y, Zhao S G, et al. Deep-ultraviolet transparent Cs₂LiPO₄ exhibits an unprecedented second harmonic generation. *Chem Mater*, 2016, 28: 7110–7116
- 90 Cong R H, Wang Y, Kang L, et al. An outstanding second-harmonic generation material BiB₂O₄F: Exploiting the electron-withdrawing ability of fluorine. *Inorg Chem Front*, 2015, 2: 170–176
- 91 Shi G Q, Zhang F F, Zhang B B, et al. Na₂B₆O₉F₂: A fluoroborate with short cutoff edge and deep-ultraviolet birefringent property prepared by an open high-temperature solution method. *Inorg Chem*, 2016, 56: 344–350
- 92 Cakmak G, Nuss J, Jansen M. LiB₆O₉F, the first lithium fluorooxoborate-crystal structure and ionic conductivity. *Z Anorg Allg Chem*, 2009, 635: 631–636
- 93 Pilz T, Jansen M. Li₂B₆O₉F₂, a new acentric fluorooxoborate. *Z Anorg Allg Chem*, 2011, 637: 2148–2152
- 94 Pilz T, Nuss H, Jansen M. Li₂B₃O₄F₃, a new lithium-rich fluorooxoborate. *J Solid State Chem*, 2012, 186: 104–108
- 95 Zhang B B, Shi G Q, Yang Z H, et al. Fluorooxoborates: Beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical materials without layered growth. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3916–3919
- 96 Shi G Q, Wang Y, Zhang F F, et al. Finding the next deep-ultraviolet nonlinear optical material: NH₄B₄O₆F. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10645–10648
- 97 Wang X F, Wang Y, Zhang B B, et al. CsB₄O₆F: A congruent-melting deep-ultraviolet nonlinear optical material by combining superior functional units. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 129: 14307–14311
- 98 Wang Y, Zhang B B, Yang Z H, et al. Cation-tuned synthesis of fluorooxoborates: Approaching the optimal deep-ultraviolet nonlinear optical materials. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2150–2154
- 99 Mutailipu M, Zhang M, Zhang B B, et al. SrB₅O₇F₃: The first asymmetric alkaline-earth fluorooxoborate with unprecedented B₅O₉F₃⁶⁻ functionalized chromophore. *Angew Chem Int Ed*, 2018, doi:10.1002/anie.201802058
- 100 Luo M, Liang F, Song Y, et al. M₂B₁₀O₁₄F₆ (M=Ca, Sr): Two noncentrosymmetric alkaline earth fluorooxoborates as promising next-generation deep-ultraviolet nonlinear optical materials. *J Am Chem Soc*, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b01263
- 101 Jiang J H, Zhang L C, Huang Y X, et al. KB(PO₄)F: A novel acentric deep-ultraviolet material. *Dalton Trans*, 2017, 46: 1677–1683
- 102 Zhao J C. A perspective on the materials genome initiative (in Chinese). *Chin J Nat*, 2014, 36: 89–104 [赵继成. 材料基因组计划简介. *自然杂志*, 2014, 36: 89–104]
- 103 Glass C W, Oganov A R, Hansen N. USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 2006, 175: 713–720
- 104 Lyakhov A O, Oganov A R, Stokes H T, et al. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. *Comput Phys Commun*, 2013, 184: 1172–1182
- 105 Fang Z X, Lin J, Liu R, et al. Computational design of inorganic nonlinear optical crystals based on a genetic algorithm. *CrystEngComm*, 2014, 16: 10569–10580
- 106 Lin C S, Cheng W D, Luo Z Z, et al. Evolutionary search for BiInS₃ crystal structure and predicting its second-order nonlinear optical property. *J Solid State Chem*, 2013, 199: 78–83
- 107 Bian Q, Yang Z H, Wang Y, et al. Predicting global minimum in complex beryllium borate system for deep-ultraviolet functional optical applications. *Sci Rep*, 2016, 6: 34839
- 108 Liang F, Kang L, Gong P F, et al. Rational design of deep-ultraviolet nonlinear optical materials in fluorooxoborates: Toward optimal planar configuration. *Chem Mater*, 2017, 29: 7098–7102

Summary for “深紫外非线性光学晶体材料: 发展趋势和创新探索”

Deep-ultraviolet nonlinear optical materials: Development trend and innovative exploration

Minqiang Gai^{1,2†}, Ying Wang^{1†} & Shilie Pan^{1*}

¹ CAS Key Laboratory of Functional Materials and Devices for Special Environments, Xinjiang Key Laboratory of Electronic Information Materials and Devices, Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding author, E-mail: slpan@ms.xjb.ac.cn

With the rapid development of all-solid-state laser technology in the field of optical communication, optical processing and optical storage, deep-ultraviolet (deep-UV, wavelengths below 200 nm) nonlinear optical (NLO) materials have become a hot topic at home and abroad. Coherent radiation in the deep-UV is possible with excimer lasers, e.g., F₂ excimer at 157 nm. However, solid-state lasers in these wavelength ranges are often preferred owing to handling ease, narrow bandwidth, tunability, high energy density, and high peak power density. An excellent manner to generate coherent deep-UV light is through solid-state lasers using cascaded frequency conversion with NLO materials. Deep-UV NLO crystals, which can double the frequency of incident light to the deep-UV region, are essential for all-solid-state laser. The prerequisites for deep-UV NLO crystals are crystallographically noncentrosymmetric (NCS), wide optical transparency window, large second harmonic generation (SHG) response, phase-matching capability, and easy growth of large (centimeter size) high quality single crystals. For years, there has been a “200 nm wall”, that is, no material is available for deep-UV SHG. Over the past decades, great efforts have been made on chemical design and synthesis of deep-UV NLO materials. Currently, only KBe₂BO₃F₂ (KBBF) crystal is capable for generating deep-UV light through direct sixth harmonic generation of the Nd:YAG laser. The infinite ∞[Be₂BO₃F₂]⁻ single layers in KBBF provide a relatively large SHG coefficient ($d_{11}=0.47$ pm/V) and a sufficient birefringence ($\Delta n=0.07@1064$ nm). However, the KBBF crystals have insurmountable intrinsic defects, such as the high toxicity of the beryllium oxide, and the serious layer growth habit, which greatly restrict its commercialization and application process. Therefore, researchers are actively exploring the next generation of deep-UV NLO materials. In this review, we will first briefly discuss the history of deep-UV NLO crystals. The main factors that restrict the development of deep-UV NLO crystals were highlighted, emphasizing one of the greatest challenges after the material is synthesized is its large single-crystal growth. In the second section, we will focus on progress and trend of deep-UV NLO materials in recent ten years and divide them into different categories according to different material systems and structural features. Five groups of materials are given—beryllium borates, beryllium-free borates, carbonate-fluorides, phosphates and fluorooxoborates. The absorption edge, powder SHG efficiency and birefringence of these materials are summarized in detail. In this section, the development of fluorooxoborates is discussed and the important achievements are reviewed systematically. In addition, the major contradictions among bandgap, NLO coefficient and birefringence were discussed and the methods of theoretical structure prediction algorithms for solving these problems were proposed in order to provide reference for discovering new deep-UV NLO materials.

deep-ultraviolet, nonlinear optical crystal, KBBF, second harmonic generation effect

doi: 10.1360/N972018-00082