



类 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 结构硼酸盐深紫外非线性光学材料的研究进展

盖敏强 王颖 潘世烈

Exploration of the deep-ultraviolet nonlinear optical materials in the derivatives of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$

Gai Min-Qiang Wang Ying Pan Shi-Lie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 024208 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182145

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182145>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超宽禁带半导体 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 及深紫外透明电极、日盲探测器的研究进展

Ultra-wide bandgap semiconductor of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and its research progress of deep ultraviolet transparent electrode and solar-blind photodetector

物理学报. 2019, 68(7): 078501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181845>

基于第一性原理的新型非线性光学晶体探索

First principle study of nonlinear optical crystals

物理学报. 2018, 67(11): 114203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180189>

铥原子收敛于 $4f13(2F7/2_o)6s(7/2,1/2)4_o$ 和 $4f13(2F7/2_o)6s(7/2,1/2)3_o$ 偶宇称里德伯系列能级的电子关联效应

Electron correlation effects in even Rydberg series converging to $4f13(2F7/2_o)6s(7/2, 1/2)4_o$ and $4f13(2F7/2_o)6s(7/2, 1/2)3_o$ of thulium atom

物理学报. 2018, 67(18): 183102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180797>

铯原子 $nP_{3/2}$ ($n = 70\text{—}94$)里德伯态的紫外单光子激发及量子亏损测量

Measurement of quantum defect of cesium $nP_{3/2}$ ($n = 70\text{—}94$) Rydberg states by using ultraviolet single-photon Rydberg excitation

物理学报. 2019, 68(7): 073201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182283>

高非线性光子晶体光纤中优化产生宽带紫外三次谐波

Optimization of broadband third-harmonic UV generation in highly nonlinear photonic crystal fiber

物理学报. 2017, 66(4): 044205 <https://doi.org/10.7498/aps.66.044205>

特邀综述

类 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 结构硼酸盐深紫外非线性光学材料的研究进展*

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, 中国科学院特殊环境功能材料与器件重点实验室,

新疆电子信息材料与器件重点实验室, 乌鲁木齐 830011)

2) (中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049)

(2018年12月6日收到; 2018年12月25日收到修改稿)

利用非线性光学 (NLO) 晶体材料和变频技术, 可以把波长范围有限的激光光源扩展到紫外、深紫外区, 这已成为深紫外光源的热点研究方向. 然而, 目前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并且产业化应用的 NLO 晶体材料. 因此, 该领域的各国科学家都在积极探索并发展新一代的深紫外 NLO 晶体材料. 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 (波长为 177.3 nm) 输出. 然而, KBBF 晶体存在严重的层状生长习性, 并且其原料氧化铍有剧毒, 从而极大地制约了其商业化生产和应用进程. 根据阴离子基团理论, 以 BO_3 基团为基本结构单元形成的类 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}]$ 层状结构特征仍然是目前最有利于产生深紫外谐波的适宜结构之一, 因此, 基于 KBBF 层状结构进行分子工程设计, 并开发类 KBBF 结构的硼酸盐可能是探索新材料的优选策略. 本文通过回顾类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 晶体的发展历程, 系统梳理该类晶体材料层状结构特点、不同层间连接方式和光学性能, 分析限制深紫外 NLO 晶体发展的主要因素, 讨论目前发展类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 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, 非线性光学晶体, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, 倍频效应

PACS: 42.70.Mp, 95.85.Mt

DOI: 10.7498/aps.68.20182145

1 引言

激光的产生起源于著名物理学家 Einstein 提出的受激辐射概念. 1960 年, Maiman 等^[1]成功制造出了世界上第一台在红光谱区发射激光 ($\lambda = 694.3 \text{ nm}$) 的红宝石激光器. 在以后的研究中, 倍频、和频、差频、光参量放大和光参量振荡等^[2-4]二次非线性光学 (NLO) 现象相继被发现, 有力地推动了 NLO 晶体材料的发展. 通过 NLO 晶体材料的变频效应, 能把激光器的输出波长范围进一步拓宽, 从而拓展激光的应用范围. 深紫外 ($\lambda < 200 \text{ nm}$)



潘世烈, 中国科学院新疆理化技术研究所研究员, 博士生导师. 2002年6月在中国科学技术大学获理学博士学位, 2002年7月至2007年5月分别在中国科学院理化技术研究所和美国西北大学做博士后研究. 现任中国科学院新疆理化技术研究所副所长, 中国科学院“特殊环境功能材料与器件”重点实验室主任, 兼任新疆物理学会理事长, 中国青年科技工作者协会常务理事, 新疆科协常委, 中国物理学会理事, 中国晶体学会理事等. 主要从事无机光电功能晶体材料研究, 先后在 *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 等刊物上发表SCI论文370余篇. 获授权美国发明专利7项, 授权中国发明专利63项. 曾获新疆自然科学一等奖1项、新疆科学技术进步一等奖3项、中国青年科技奖、中国科学院青年科学家奖和人力资源和社会保障部等7部委“新世纪百千万人才工程国家级人选”等.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51602341, 51425206, 91622107) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: slpan@ms.xjb.ac.cn

相干光由于波长短、能进行更高精度加工的优点,可以应用于激光超高分辨光刻、生物医学、高精尖科研设备、光化学合成和高精度激光加工等领域^[5-8].深紫外全固态激光器基于倍频晶体谐波产生技术,获得新型深紫外相干光源,具有系统简单、结构紧凑、稳定性好和寿命长等优点,同时其光束质量好、线宽既可压窄也可实现宽调谐,利用 NLO 晶体材料通过各种变频技术可以把范围有限的激光光源扩展到紫外、深紫外区,成为产生深紫外光源的重要研究方向.作为深紫外激光技术应用的核心器件,NLO 晶体的性能对深紫外激光的产生与应用至关重要,而目前限制深紫外全固态激光器发展和应用的核心问题是能够实现在该波段进行高效率频率转换的 NLO 晶体材料极为缺乏.

从材料的设计和合成角度来看,应用于深紫外全固态激光器的 NLO 晶体材料需要满足以下严格的性能要求^[9-12]:第一,具有非中心对称的结构,只有结晶于非中心对称空间群的材料才有二阶非线性效应;第二,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),这是深紫外应用的前提条件;第三,较大的有效 NLO 系数 ($d_{\text{eff}} > 0.39$ pm/V,即 1 倍 KH_2PO_4 (KDP)),根据倍频光转换效率正比于晶体有效倍频系数 d_{eff} 的平方,因此为了有效提升晶体的倍频光转换效率,晶体必须要有大的有效倍频系数 d_{eff} ;第四,合适的双折射率 ($\Delta n \sim 0.05-0.10$),要求晶体的双折射率既满足深紫外相位匹配条件又需尽量规避一些影响光束质量的不良效应(如走离效应、光折变效应和自聚焦等);第五,容易生长大尺寸单晶,保证能够实现规模化量产以满足产业化应用需求;第六,原料无毒,物化性能稳定、硬度大、不潮解,易于加工等.而目前已有的深紫外 NLO 晶体材料很少能够同时满足以上性能要求.因此,目前研发满足深紫外全固态激光器应用的新型 NLO 晶体材料是该领域亟待解决的关键问题.

由于硼-氧 (B-O) 化合物在紫外光谱范围有良好的透过性,普遍具有较高的激光损伤阈值,极有可能实现良好的紫外或深紫外倍频输出;且 B-O 基团具有非常丰富的化学配位结构,仅 B 原子就可采用 BO_3 和 BO_4 两种配位方式,通过相互聚合可以进一步形成一维的链、二维的层和三维框架网络,具有结构多型性^[13],便于大规模的探索.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.

偏硼酸钡 (BBO) 和三硼酸锂 (LBO) 晶体是

中国首次研制成功,并在国际上实现广泛应用的两种“中国牌晶体”.采用这两种 NLO 晶体,连同在此之前发现的 KTiOPO_4 (KTP) 和 LiNbO_3 等晶体,人们基本解决了在可见光、近紫外光谱区 (355—266 nm) 的激光频率转换问题. BBO ^[14] 和 LBO ^[15] 晶体不能使用直接倍频的方法产生深紫外谐波光输出:由于 BBO ^[16] 中的 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 平面环受到环内 π 轨道的影响,能带只能达到 6.56 eV,这使得 BBO 的截止边为 189 nm.此外,折射率色散严重,导致其最短相位匹配波长只能达到 205 nm;同时大的折射率增大了走离角,直接导致了倍频转换效率的减弱.因此,以 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 平面环为基本结构单元的硼酸盐无法在深紫外波段上应用. LBO 晶体中 $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ 基团能够使该材料的带隙达到 8.16 eV,紫外截止边达到 155 nm,但是太小的双折射率使其不能实现深紫外直接倍频输出.与其同族的晶体 CsB_3O_5 ^[17] (CBO) 和 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ ^[18] (CLBO) 亦因同样的原因,无法实现基于直接倍频方法的深紫外激光频率转换^[19].为了使得 NLO 晶体的吸收边紫移,陈创天等通过分析晶体材料的功能基元与性能之间的关系,发现若将 BO_3 基团作为探索新一代深紫外 NLO 晶体的基本结构单元,与 BeO_3F 基团共价连接,可以消除 B-O 基团终端氧的“悬挂键”,从而增大带隙;同时用氟离子部分取代氧离子,可以增大电负性差异,将有利于深紫外光的透过.一般来说, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) 族晶体主要是指 KBBF ^[20], $\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[21] (RBBF) 和 $\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[22] (CBBF),它们都拥有相似的结构特征和优秀的光学性能.迄今为止, KBBF 是仅有的可以通过直接倍频的方式产生深紫外激光输出的 NLO 晶体材料. KBBF 族晶体的优异 NLO 性能主要源于其结构中的 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}]$ 层(如图 1 所示).在 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}]$ 层中包含了共平面排列的 BO_3 三角形,使 KBBF 具有相对较大的 NLO 效应和适中的双折射率;同时,解决了 BO_3 基团的悬挂键,使其紫外截止边蓝移至 155 nm.其中 KBBF 和 RBBF 晶体可以通过直接倍频产生深紫外波段激光,突破了深紫外“200 nm”的壁垒^[23]. KBBF 的 NLO 效应约为 1.2 倍 KDP,在可见光区的双折射率约为 0.07—0.08,这使得 KBBF 既能实现宽波段范围相位匹配,又避免了基波光与谐波光的离散现象,在几乎在整个透光波段范围都能实现相位匹配(KBBF 的最短相位匹配波长为 164 nm).通过棱镜耦合技术, KBBF 晶体最终实现了 Nd:YAG 激光器直接六倍频激光的稳定输出,输出波长为

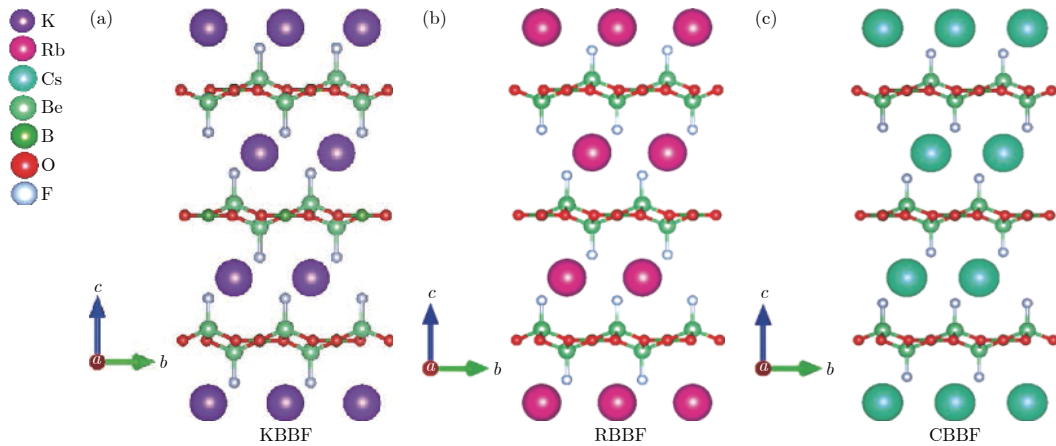


图 1 KBBF 族晶体结构模型

Fig. 1. Crystal structure model of KBBF family.

177.3 nm. 基于 KBBF 晶体研制的 8 台科学仪器目前已在石墨烯、高温超导、拓扑绝缘体、宽禁带半导体和催化剂等研究中获得了重要结果. 然而, KBBF 晶体同时也面临以下瓶颈: KBBF 晶体在结构上存在严重层状生长习性, 沿 c 方向生长困难、易解离, 导致无法直接制作器件. 尽管已发明了棱镜耦合技术克服这一不足^[24], 但输出功率的制约却难以改善. 尽管基于水热法生长出的 KBBF 晶体厚度可达厘米级, 但晶体存在严重的结构不完整性, 倍频转化效率较低, 与同等厚度熔盐法生长 KBBF 晶体相比输出功率差距明显^[25]. 此外, 合成 KBBF 的原料之一为剧毒氧化铍, 这些都严重制约了 KBBF 的产业化应用.

除了硼酸盐探索 NLO 材料也开辟了新的研究体系, 以陈创天等提出的阴离子基团理论为指导, 例如在碳酸盐、磷酸盐、硅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, 包括: $ABC\text{O}_3\text{F}$ ^[26,27] ($A = \text{K, Rb, Cs}, B = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$), $\text{Ba}_5\text{P}_6\text{O}_{20}$ ^[28], $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ ^[29], LiCs_2PO_4 ^[30,31], $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ ^[32], $\text{Pb}_2(\text{BO}_3)(\text{NO}_3)$ ^[33], $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$ ^[34] 和 $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ ^[35,36]. 潘世烈等^[37] 近期提出了一类新的氟化磷酸盐功能基团 $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 和 $(\text{PO}_2\text{F}_2)^-$ 替换 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团来提升磷酸盐晶体的双折射率, 通过第一性原理计算, 表明 $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 和 $(\text{PO}_2\text{F}_2)^-$ 基团具有非常大的能隙、较大的极化率各向异性 and 超极化率, 说明可以增强晶体的双折射, 同时产生大倍频效应和短截止边. 与此同时, 吴立明等^[38] 成功设计合成了 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$, $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{PO}_3\text{F}$ 和 $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$. 虽然这些新型晶体的短波长截止边均达到了深紫外区, 且具有一定的 NLO 效应, 但是相比于 KBBF 仍无法实现直接六倍频 (波长

为 177.3 nm) 激光的稳定输出.

为了在保留 KBBF 优良 NLO 性能的同时克服其层状生长习性, 国内外科学家们开展了大量的材料探索工作. 鉴于 KBBF 族晶体的层状结构特征仍然是目前最有利于产生深紫外谐波的适宜结构之一, 基于 KBBF 层状结构进行分子工程设计可能是探索新材料的优选策略之一. 科学家们的解决思路主要是“取其长, 补其短”, 即在保持 KBBF 的优良结构“基因”的同时, 尽量克服其层状生长习性和原料毒性的问题, 设计合成新型的深紫外 NLO 晶体材料.

在发现 KBBF 以后, 人们在铍硼酸盐体系探索获得了一系列新型 NLO 晶体, 包括 $M_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[39,40] ($M = \text{Sr, Ba}$), $\text{NaCaBe}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ ^[41], $\text{NaSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}$ ^[42], $\text{BaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_3$ ^[43], NaBeB_3O_6 ^[44], $M\text{Be}_2\text{B}_3\text{O}_7$ ^[44] ($M = \text{K, Rb}$), $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Be}_6\text{B}_5\text{O}_{15}$ ^[45], $\text{Na}_2\text{Be}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$ ^[46], $\text{Be}_2(\text{BO}_3)\text{F}$ ^[43], $\text{LiNa}_5\text{Be}_{12}\text{B}_{12}\text{O}_{33}$ ^[46], $\text{LiSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_4$ ^[47], $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[48], $\gamma\text{-Be}_2(\text{BO}_3)\text{F}$ ^[48] 和 $\text{BaMBe}_2(\text{BO}_3)_2\text{F}_2$ ^[49] ($M = \text{Mg, Ca}$) 等. 基于 KBBF 的晶体结构框架, 通过取代铍、钾和阴离子基团, 重建 $\text{B}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 网络, 科学家们采用 Al, Li, Pb, Zn 和 Sr 等元素替代 Be 元素, 开发了一个大的类 KBBF 结构化合物家族. 例如: $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[50], $\beta\text{-Rb}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[51], $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[52], $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ ^[53], $\text{Rb}_3\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_{10}\text{F}$ ^[54], $A_3M_3\text{Li}_2T_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ ^[55-57] ($A = \text{K, Rb}; M = \text{Ba, Sr}; T = \text{Al, Ga}$), $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{X}$ ^[58-60] ($X = \text{Cl, Br, I}$), $\text{Cs}_3\text{Zn}_6\text{B}_9\text{O}_{21}$ ^[61,62], $\text{AZn}_2\text{BO}_3\text{X}_2$ ^[63] ($A = \text{K, Rb, NH}_4; X = \text{Cl, Br}$), BaZnBO_3F ^[64], $\text{BaLiZn}_3(\text{BO}_3)_3$ ^[65,66], $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$ ^[67], $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$ ^[68] 和 $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ ^[69-72] ($M = \text{NH}_4, \text{Na, K, Rb, Cs}$) 等晶体. 这些晶体一方面消除了制备 KBBF 族晶体所需的剧毒原料, 同时增

加了晶体结构的层间作用力,从而有效改善了晶体生长习性.另一方面,继承KBBF结构优点,通过引入Zn和Pb等金属阳离子(尤其是重金属阳离子)有利于在形成取向一致的 BO_3 功能基团的同时,进一步增加材料的粉末倍频效应.类KBBF结构的硼酸盐体系的倍频效应已从1995年KBBF的约1.2倍KDP,发展到2014年 $\text{Cs}_3\text{Zn}_6\text{B}_9\text{O}_{21}$ ^[61,62]的3.3倍KDP,2016年 $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ 的6倍KDP,到2018年 $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{Br}$ 的9.5倍KDP和 $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{I}$ 的10倍KDP(如图2所示).

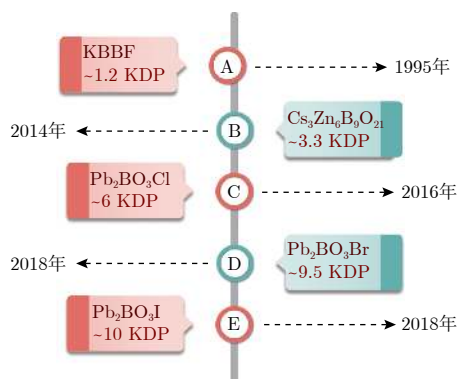


图2 从KBBF到 $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{I}$ 的倍频效应演进

Fig. 2. Second harmonic generation evolution from KBBF to $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{I}$.

在改善KBBF的层状生长习性方面主要是增强层间作用力.在晶体生长过程中,晶体更倾向于沿具有更大结合能的方向生长,而 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 层内的结合能比层间 K^+-F^- 离子键的结合能大得多,因此,KBBF在 c 方向上具有严重的层状生长习性.晶体层内与层间结合能之间的比值($E_{\text{intra}}/E_{\text{inter}}$)可以看作是评价晶体生长能力沿 c 方向的一个重要指标^[63],即比例越大,分层生长趋势越明显.因此,通过加强层间的作用力,可以达到减少晶体生长缺陷的目的,目前主要是通过采用相比 K^+-F^- 离子键结合能更强的离子键或是共价键(B—O键)进行替代,或是采用SBBO族晶体($\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[39], $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[40,73])的层间双层结构可以有效改善KBBF的层状生长习性.

2010年,陈创天和许祖彦^[25]以专栏形式介绍了KBBF族晶体的研究进展.最近罗军华等^[12]系统讨论了阳离子调控 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团的规律,并就如何合理设计和合成含有 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团的材料使其具有优异NLO性能进行了阐释.张弛等^[11]系统论述了在紫外和深紫外区不同体系NLO材料的结构性性能关系及其在激光变频技术领域中的应用.沈耀国^[74]

从增加层间作用力的角度论述了深紫外透过的层状硼酸盐NLO材料.但目前还没有文章系统论述类KBBF结构硼酸盐深紫外NLO材料的结构特点和最新进展,本文将研究范围限定在具有类KBBF结构的硼酸盐体系中,主要分析其在深紫外区的结构-性能关系,并对下一代硼酸盐深紫外NLO材料的发展前景进行展望,以期对未来类KBBF结构硼酸盐深紫外NLO材料的创新探索提供借鉴.

2 类KBBF结构硼酸盐深紫外NLO晶体的结构-光学性能分析

基于阴离子基团理论^[75-78],为了更好地进行深紫外NLO晶体的探索,陈创天等根据分子工程设计方法,提出了深紫外NLO晶体需要满足的四个基本条件:第一,晶体材料的基本结构单元应为 BO_3 基团;第二, BO_3 基团的三个终端氧必须和其他原子连结,以消除 BO_3 基团中终端氧的悬挂键,从而尽可能拓宽晶体的带隙;第三, BO_3 基团应保持共面结构,以保证足够的各向异性,从而使得材料能够获得相对较大的双折射率和二次谐波发生(SHG)系数;第四,晶格中 BO_3 基团的密度应尽可能大.基于此,陈创天等提出了以 BO_3 基团为基本结构单元,通过引入类 BeO_3F 四面体基元来消除“悬挂键”,从而开辟了探索深紫外NLO晶体的新路径.本文所提到的类KBBF晶体是指这样一类NLO晶体,它们在 ab 平面上具有 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 或类似结构基元的层状结构,层间在 c 方向彼此通过离子键和化合键等化学键连接,在每一层内,一个 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]$ 或类似结构基元是由一个四面体基团 BeO_3F 或类似结构基团分别与数个 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团通过共角连接的方式连接.这种结构的优点在于:第一,能够有效调控 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 层内具有 π 共轭结构的 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团保持共平面且同向排列,将能够使晶体具有较大的宏观倍频效应和合适的双折射率;第二, BO_3 基团的三个终端氧与其他共价性强的原子连结,从而消除了 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团终端氧的悬挂键,不仅拓宽了晶体的带隙也使得晶体的紫外截止边发生蓝移.本节通过分析类KBBF层状间不同连接方式(离子键、共价键等)的层状结构特点,将其分为两类:一类是离子键,包括:层间连接采用比 K^+-F^- 更强的键(包括氢键);具有类KBBF双层结构NLO晶体材料;氟化硼酸盐系列晶体材料;另一类是层间采用B—O共价键连接的

类 KBBF 系列晶体, 从而系统回顾类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 晶体的发展历程.

2.1 增强层间连接的离子键

叶宁等^[79,80]基于第一性原理成功设计合成了 $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (ABBF) (如图 3 所示) 和 $\gamma\text{-Be}_2\text{BO}_3\text{F}$ ($\gamma\text{-BBF}$) 两种类 KBBF NLO 晶体, ABBF 和 $\gamma\text{-BBF}$ 均与 KBBF 同构, 属于同族化合物, 通过调控 KBBF 中 A 位金属阳离子的离子半径和配位环境, 使得在保持 KBBF 的 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 层状结构特性的同时, 通过 N—H—F 氢键和 Be—F 键强化层间连接, 有效克服了层状生长习性, 进一步提升了材料的综合光学性能. ABBF 和 $\gamma\text{-BBF}$ 的紫外截止边分别为 153 和 144.8 nm, NLO 倍频效应分别为 1.2 倍 KDP 和 2.3 倍 KDP, 在 400 nm 时的双折射率实验值和计算值分别为 0.078 和 0.105, I 类最短相位匹配波长分别可达 173.9 和 146 nm. 这些光学性能指标非常接近或优于 KBBF, 其中 $\gamma\text{-BBF}$ 的相关光学性能全面优于 KBBF, 有望成为 KBBF 的潜在替代者.

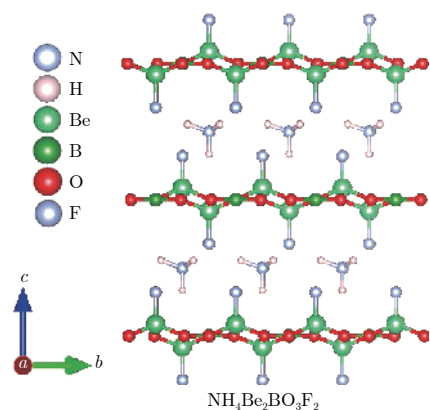


图 3 $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (ABBF) 晶体结构模型^[79,80]

Fig. 3. Ball-and-stick representations of $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (ABBF)^[79,80].

2.1.1 含有 $[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_\infty$ 层状功能基团

叶宁等^[63]和李如康等^[81]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 $A\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{X}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$). 其中 $A\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{X}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) 在紫外区域保持相位匹配, 空间群与 KBBF 族晶体同为 $R32$. 由于共平面 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 三角形和 ZnO_3Cl 四面体畸变的协同效应, 使得它们的粉末倍频效应是 KBBF 的两倍多. 用 Zn—O 键替换相对强的 Be—O 键, 形成的 $[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_\infty$ 层可以减弱 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$

层内的结合能, 有利于在改善类 KBBF 结构分层习性的同时提升材料的光学性能. 其中 $\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2$ 晶体中 NH_4^+ 和 $[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_\infty$ 层之间存在相对强的氢键 (如图 4), 使得其在 c 方向上生长呈现最佳, 有利于大晶体的生长. 因此, 在类 KBBF 结构 NLO 材料层状结构中, 引入氢键作为阳离子能够有效增加层间作用力, 在提升材料的光学性能同时明显改善材料的层状生长习性.

2.1.2 含有 $[\text{Al}(\text{BO}_3)_3\text{O}]_\infty$ 层状功能基团

基于元素周期表的对角线规则, 利用 Al^{3+} 取代有毒的 Be^{2+} , 国内外科学家们设计合成了一系列新型无铍深紫外类 KBBF 结构 NLO 材料. 1998 年, 陈创天^[52]和 Sasaki^[50]等几乎同时报道了 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (KABO) 晶体, 该晶体是当时 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团晶体中唯一一种既生长出大尺寸、高质量又能满足器件切割要求的晶体. KABO 由 $[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$ 组成 (如图 5(a)), 层间由沿着 c 方向的 Al—O 连接. 在近平面 $[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$ 层中, 每个 AlO_4 四面体与三个 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 相连, 通过共享三个 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 的氧原子, 使 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 排列在同一方向, 使得 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 具有适度的 SHG 效应和合适的双折射. 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 15 倍, KABO 晶体属三方晶系, 为负单轴晶, 具有适中的双折射率, 不潮解且容易加工, 非常适合于 Nd:YAG 激光的倍频、三倍频和四倍频等高次谐波的产生. KABO 晶体的相位匹配范围较大, 允许角、允许波长范围都较宽, 可以在一定程度弥补其非线性系数较小的缺陷.

在保留 KABO 基本结构框架的基础上, Atuchin 等^[82]研究了一系列的铷掺杂 $\text{K}_{2(1-x)}\text{Rb}_{2x}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 化合物, 发现随着 x 的增加, 晶体的双折射率存在明显的增强. 随后, Huang 等^[83]成功合成了另一种掺 Rb 的 $\text{K}_{0.67}\text{Rb}_{1.33}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 化合物, 其紫外截止边为 188 nm, 倍频效率约为 0.9 倍 KDP. 2017 年, Halasyamani 等^[51]成功合成了 $\beta\text{-Rb}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (如图 5(b)). 该晶体与 KABO 同构, 倍频效应为 2 倍 KDP, 相对于 KABO 晶体有了明显的增强, 这主要是由于碱金属阳离子的调控, 随着体系中金属阳离子离子半径的增加, 共角连接的 AlO_4 四面体为了适应这种环境会发生旋转, 调控 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团形成较为共面向向的排列.

2002 年, 胡章贵等^[84,85]在硼酸盐体系中成功制备出 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 晶体, 紫外截止边为 165 nm, 具有宽的透光范围, 粉末倍频效应约为 KDP 的两倍,

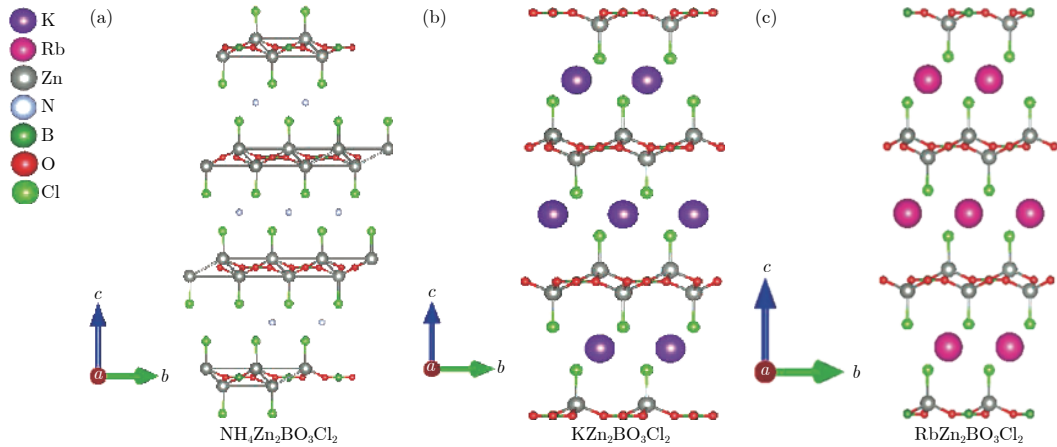


图 4 $AZn_2BO_3X_2$ ($A = K, Rb, NH_4$) 系列晶体结构模型^[63–81] (a) $NH_4Zn_2BO_3Cl_2$; (b) $KZn_2BO_3Cl_2$; (c) $RbZn_2BO_3Cl_2$

Fig. 4. Ball-and-stick representations of $AZn_2BO_3X_2$ ($A = K, Rb, NH_4$) series^[63–81]: (a) $NH_4Zn_2BO_3Cl_2$; (b) $KZn_2BO_3Cl_2$; (c) $RbZn_2BO_3Cl_2$.

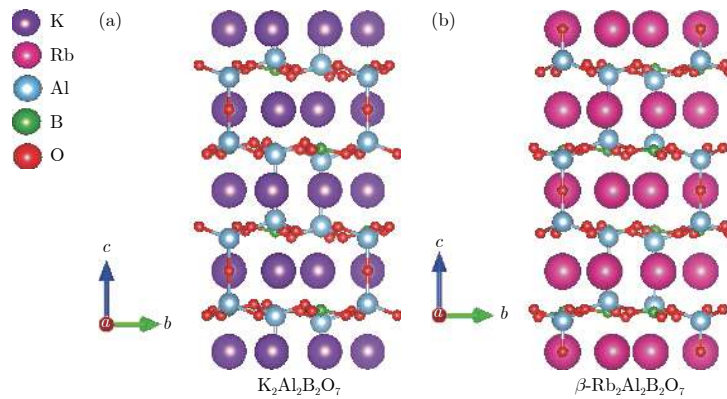


图 5 KABO 系列晶体结构模型^[50–52] (a) $K_2Al_2B_2O_7$; (b) β - $Rb_2Al_2B_2O_7$

Fig. 5. Ball-and-stick representations of KABO series^[50–52]: (a) $K_2Al_2B_2O_7$; (b) β - $Rb_2Al_2B_2O_7$.

具有良好的物化稳定性, 是一种潜在的三次谐波 NLO 晶体. 该晶体由沿 c 轴堆积的 $[AlBO_3F_2]_\infty$ 组成, 而 $[AlBO_3F_2]_\infty$ 由三个 $[BO_3]^{3-}$ 基团保持共面并围绕 AlO_3F_2 锥体排列组成, 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 1.82 倍. 罗军华等^[54] 近期成功设计合成了 $Rb_3Al_3B_3O_{10}F$ (RABF) NLO 晶体. RABF 继承了 KBBF 晶体的结构优点, 其结构中 $[Al_3(BO_3)OF]_\infty$ 平面层与 $[Be_2BO_3F_2]_\infty$ 类似, 基本保留了 KBBF 晶体中 $[BO_3]^{3-}$ 非线性基元的高度取向一致排列方式, 从而具有良好的光学性能. RABF 的透过范围达到了深紫外区, 其粉末倍频效应为 1.2 倍 KDP, 并且可以实现相位匹配. 同时, RABF 中 $[Al_3(BO_3)OF]_\infty$ 平面层之间通过 Al—F 和 Al—O 等键合力强的键紧密连接, 层间作用力有了明显增强. 计算结果表明其层间作用力约为 KBBF 的 9.5 倍, 有效地克服了 KBBF 的层状生长习性.

此外, Li 和 Chen^[86] 于 2010 年成功设计合成

了 $BaMBO_3F$ ($M = Mg, Zn$), 文中就金属阳离子配位环境对阴离子基团, 尤其是 $[BO_3]^{3-}$ 基团排列取向的调控进行了详细论述, 并解释了 $BaZnBO_3F$ 与 $BaMgBO_3F$ 倍频效应差异的主要原因. 罗军华等^[12] 最近更为系统地解释了产生这一差异的原因并提出了金属阳离子对 $[BO_3]^{3-}$ 基团排列的调控策略. 他们指出离子半径较小的金属阳离子 (如 Be, Al, Zn, Ga, Li) 通常容易与氧或氟形成 MO_4 或 MO_3F 四面体, 容易使 $[BO_3]^{3-}$ 形成一致排列取向, 而当离子半径适中的金属阳离子 (如 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}) 则容易使 $[BO_3]^{3-}$ 排列错乱, 引起材料倍频效应的降低. 潘世烈等^[87] 近期选取经典的 NLO 晶体 $Sr_2Be_2B_2O_7$ 为模板, 通过化学共替代设计策略, 用具有相似电子结构的同主族元素 Ba 和 Mg 原子共同替代 $Sr_2Be_2B_2O_7$ 结构中的 Sr 和 Be 原子, 成功设计并合成两种 $Ba_3Mg_3(BO_3)_3F_3$ 同质多晶化合物 (如图 6). 该化合物的 $^2[Mg_3O_2F_3(BO_3)_2]_\infty$ 层间通过 Mg—F 键桥接形成一个三维多层结构, 通过密立根布居分

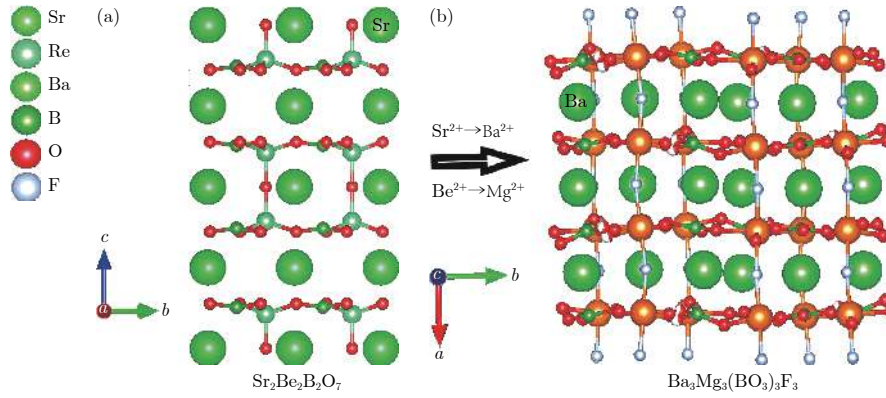


图 6 $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ 晶体结构模型^[87] (a) $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$; (b) $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$

Fig. 6. Ball-and-stick representations of $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ ^[87]: (a) $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$; (b) $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$.

析, MgO_4F_2 八面体中 $\text{Mg}-\text{O}$ 和 $\text{Mg}-\text{F}$ 的价键性质与 $\text{B}-\text{O}$ 键的共价键性质相似, 使得层间连接的作用力明显增强, 从而使得该晶体的层状生长习性改善明显. 测试结果显示正交相 $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ 具有宽的透过波段 (184—3780 nm)、高的激光损伤阈值 (6.2 GW/cm^2)、适中的双折射率 (0.045@532 nm)、较大二阶倍频系数 ($d_{33} = 0.51 \text{ pm}/\text{V}$) 以及良好的热稳定性能, 通过理论计算分析, 该材料的倍频效

应主要源于 MgO_4F_2 八面体和 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团的协同效应; 与此同时, 该晶体能够实现相位匹配, 晶体易于生长, 有望作为紫外 NLO 晶体材料用于紫外激光输出. 由此可见, 在层状结构中引入低配位 MO_4 或 MO_3F 四面体, 同时在层间引入高配位阳离子 (如 K, Rb, Sr, Ba 等) 将有利于调控层状结构中的 BO_3 基团在单层中平行排列, 形成类 KBBF 结构 NLO 材料. 这类材料的相关性能总结在表 1 中.

表 1 层间含有离子键和氢键连接的类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 材料的结构和光学性能比较

Table 1. Comparison of structural and optical properties of some deep-UV NLO materials of KBBF family with adjacent layers connected by ionic bond and hydrogen bond.

化合物	空间群	结构	层间连接	紫外截止边/nm	d_{eff} (KDP)或 $d_{ij}/\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$
$\text{NaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[20]	$C2$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	Na^+-F^-	155	$d_{\text{eff}} = 1.7 \times d_{\text{eff}}(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$
$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[20]	$R32$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	K^+-F^-	147	$d_{11} = 0.47 \pm 0.01$
$\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[21]	$R32$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	Rb^+-F^-	160	$d_{11} = 0.45 \pm 0.01$
$\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[22]	$R32$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	Cs^+-F^-	151	$d_{11} = 0.5$
$\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[48]	$R32$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	$\text{N}-\text{H}\cdot\text{F}$	153	1.2
$\gamma\text{-Be}_2\text{BO}_3\text{F}$ ^[48]	$R32$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	$\text{Be}^{2+}-\text{F}^-$	144.8	2.3
$\text{RbZn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2$ ^[63,81]	$R32$	$[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$	Rb^+-Cl^-	198	2.9
$\text{KZn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2$ ^[63,81]	$R32$	$[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$	K^+-Cl^-	193	3.0
$\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2$ ^[63]	$R32$	$[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$	$\text{N}-\text{H}\cdot\text{Cl}$	186	2.8
$\text{Be}_2(\text{BO}_3)\text{F}$ ^[43]	$C2$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	$\text{Be}^{2+}-\text{F}^-$	150 ^a	0.25
$\text{BaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_3$ ^[43]	$P6_3$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	$\text{Ba}^{2+}-\text{F}^-$	<185	0.1
$\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[50,52]	$P321$	$[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	180	0.45
$\text{K}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{Al}_2\text{BO}_7$ ^[88] ($0 < x < 0.6$)	$P321$	$[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	180	0.45
$\text{K}_{2(1-x)}\text{Rb}_{2x}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[82] ($0 < x < 0.75$)	$P321$	$[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	—	0.7
$\text{K}_{0.67}\text{Rb}_{1.33}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[83]	$P321$	$[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	188	0.9
$\beta\text{-Rb}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[51]	$P321$	$[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	<200	2.0
$\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ ^[84]	$P\bar{6}2c$	$[\text{AlBO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	$\text{Ba}^{2+}-\text{F}^-$	165	2.0
$\text{Rb}_3\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_{10}\text{F}$ ^[54]	$P31c$	$[\text{Al}_3(\text{BO}_3)\text{OF}]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{F}^-$ $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	<200	1.2
BaZnBO_3F ^[64]	$P\bar{6}$	$[\text{ZnBO}_3\text{F}]_{\infty}$	$\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$	—	$3 \times d_{\text{eff}}$
$\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ ^[87]	$Pna2_1$	$[\text{Mg}_3\text{O}_2\text{F}_3(\text{BO}_3)_2]_{\infty}$	$\text{Ba}^{2+}-\text{F}^-$	184	$d_{33} = 0.51$

注: 上标a为计算值.

2.1.3 类 KBBF 双层结构 NLO 晶体

SBBO 家族的基本结构单元为 ${}^2[M_2(BO_3)_2(O/F)]_\infty$ ($M = Be, Al$) 双层 (如图 7), 由 MBO_3 单层通过角共享 O/F 原子连接组成, 这种连接方式有利于大尺寸晶体的生长. 在该系列化合物中, $[Be_2BO_3F]$ 单层变成了 $[M_2(BO_3)_2O]_\infty$ ($M = Be, Al$) 双层, 这使得 KBBF 的层状生长习性得到了极大的改善, 并且由于 $[M_2(BO_3)_2O]_\infty$ 双层中单位体积内包含了更高的 BO_3 数量, 其倍频效应也得到了极大的增强. 虽然该类晶体的层间距离普遍大于 KBBF, 但是双层结构的连接使得层间结合力明显增强, 相比 KBBF 的层状生长习性有了明显增强. 随后研究发现的 SBBO 化合物的结构中 $[M_2(BO_3)_2O]_\infty$ 双层由于存在多种取向, 导致晶体结构多型性问题, 其光学均一性较差, 限制了其应用. 2011 年, 陈创天等^[41]将碱金属和碱土金属复合阳离子引入到氟硼铍酸盐中, 利用相对较小的碱金属原子来改善双层 SBBO 之间的小空间, 产生一系列新的结构 $MM'Be_2B_2O_6F$ ($M = Na$ 和 $M' = Ca$; $M = K$ 和 $M' = Ca, Sr$), 在 $MM'Be_2B_2O_6F$

系列晶体中不仅消除了 SBBO 的结构多型性问题, 也呈现出了良好的生长习性, 其中 $NaCaBe_2B_2O_6F$ 具有较好的 NLO 性能和深紫外截止边. $NaCaBe_2B_2O_6F$ 与 KBBF 晶体具有相似的晶体结构, 由近似平行于 ab 面的 $(Be_2BO_3F_2)_\infty$ 网络为层状骨架, 其中 $[BO_3]^{3-}$ 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, 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的层状生长习性, 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 5.26 倍. 但由于原料氧化铍有剧毒, 晶体生长困难, 层状生长习性并未完全消除, $NaCaBe_2B_2O_6F$ 等系列材料目前仍不能满足深紫外 NLO 的应用需求. 这类材料的相关性能总结在表 2 中.

罗军华等^[55]结合 KBBF 和 SBBO 的优点, 利用配位能力相近的 Li^+ 和 Al^{3+} 取代 Be^{2+} , 成功设计合成了 $K_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ (KBLABF). KBLABF 的 $[Li_2Al_4B_6O_{20}F]_\infty$ 双层结构基本保持了 SBBO 的结构优势, 其层间由更强的 Ba—O 离子键连接, 层间连接力约为 KBBF 的 4 倍, 有效地改善了层状

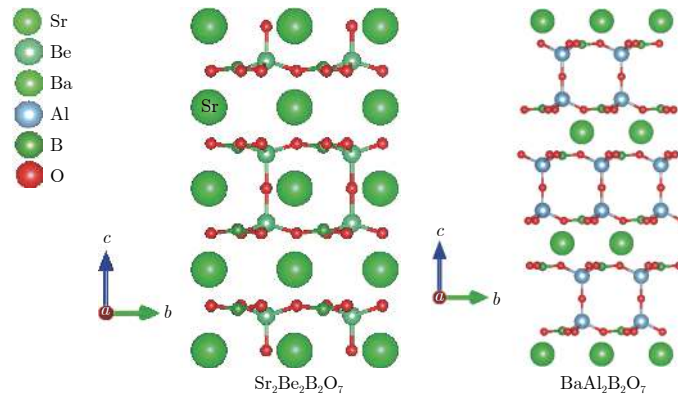


图 7 $Sr_2Be_2B_2O_7$ 和 $BaAl_2B_2O_7$ 晶体结构模型

Fig. 7. Ball-and-stick representations of $Sr_2Be_2B_2O_7$ and $BaAl_2B_2O_7$.

表 2 SBBO 型硼酸盐深紫外 NLO 材料的结构和光学性能比较

Table 2. Comparison of structural and optical properties of some deep-UV NLO materials of SBBO family.

化合物	空间群	结构	层间连接	紫外截止边/nm	倍频效应(KDP)或 $d_{ij}/pm \cdot V^{-1}$
$Sr_2Be_2B_2O_7$ ^[39]	$P\bar{6}c2$	$[Be_2(BO_3)_2O]_\infty$	$Sr^{2+}-O^{2-}$	155	2.5
$Ba_2Be_2B_2O_7$ ^[40,73]	$P\bar{6}2c$	$[Be_2(BO_3)_2O]_\infty$	$Ba^{2+}-O^{2-}$	215	2.0
$BaAl_2B_2O_7$ ^[52]	$R32$	$[Al_6B_6O_{12}]_\infty$	$Al^{3+}-O^{2-}$	—	$d_{11} = 0.75$
$NaCaBe_2B_2O_6F$ ^[41]	Cc	$[Be_3B_3O_6F_3]_\infty$	$Ca^{2+}-O^{2-}$	190	0.3
$K_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ ^[55]	$P\bar{6}2c$	$[Li_2Al_4B_6O_{20}F]_\infty$	$Ba^{2+}-O^{2-}$	190	1.5
$Rb_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ ^[89]	$P\bar{6}2c$	$[Li_2Al_4B_6O_{20}F]_\infty$	$Ba^{2+}-O^{2-}$	195	1.4
$K_3Sr_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ ^[57]	$R32$	$[Li_2Al_4B_6O_{20}F]_\infty$	$Sr^{2+}-O^{2-}$	190	1.7 (0.9)
$Cs_2Al_2(B_3O_6)_2O$ ^[90]	$P6_3$	$[Al_2(B_3O_6)_2O]$	$Al^{3+}-O^{2-}$	185	$d_{31} = 0.032$

生长习性. 初步生长出的 KBLABF 晶体在 c 方向的厚度最高达 8 mm, 超过了 KBBF 目前的最大生长厚度 (3.7 mm). KBLABF 的紫外截止边约为 190 nm, 在 1064 nm 处的 NLO 倍频效应约为 KDP 的 1.5 倍并且相位匹配. 随后, 罗军华课题组^[89]和俞洪伟等^[56]通过元素替代设计几乎同时合成了 $\text{Rb}_3\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ 晶体. 其中俞洪伟等生长出了大尺寸单晶 (12 mm × 8 mm × 7.6 mm), c 方向厚度最高达 7.6 mm, 激光损伤阈值大于

1 GW/cm², 倍频效应为 1.5 倍 KDP. $\text{K}_3\text{Sr}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ ^[57]与 KBLABF 晶体不同构, 相比之下具有更短的层间距离, $\text{K}_3\text{Sr}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ 从 KBBF 的 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 的单层演变为 $[\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}]_\infty$ 双层, 层间距离从 0.7752 nm 缩短至 0.44269 nm, 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 4.52 倍, 层状生长习性有明显的改善 (如图 8). 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.

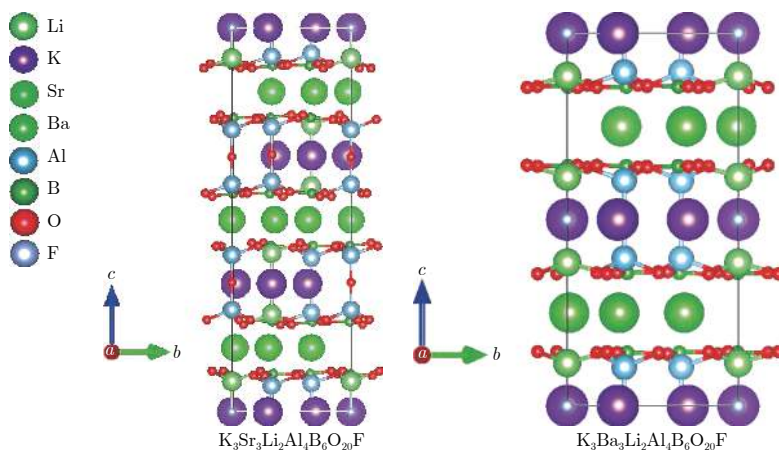


图 8 $\text{K}_3\text{Sr}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ 和 $\text{K}_3\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ (KBLABF) 的晶体结构模型

Fig. 8. Ball-and-stick representations of $\text{K}_3\text{Sr}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ and $\text{K}_3\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ (KBLABF).

为了克服 BeO 在合成中的毒性, 在 SBBO 中成功地用 Ba 和 Al 共同取代了 Sr 和 Be, 叶宁等^[52]成功制备了 $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 晶体 ($R32$), 它具有类似于 SBBO 的双层结构 $[\text{Al}_6\text{B}_6\text{O}_{12}]_\infty$, Ba^{2+} 在层间维持电荷平衡. $[\text{Al}_6\text{B}_6\text{O}_{12}]_\infty$ 双层由 Al—O 键桥接的两个 $[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$ 单层组成. 在 $[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$ 单层中, 每个 AlO_4 四面体与三个 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团通过共角连接, 这种特殊的连接模式使 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 保持共面平行排列, 有利于产生大的宏观倍频效应. 理论计算和 NLO 效应的测量表明, $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 的 NLO 系数 $d_{11} = 0.75$ pm/V, 双折射率为 0.063, 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 3 倍, 层状生长习性有了一定程度的改善.

林哲帅等^[90]通过共取代的方法成功设计和生长了第一例基于 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基本结构单元的一类 KBBF 结构 SBBO 型晶体 $\text{Cs}_2\text{Al}_2(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{O}$ (CABO), SBBO 中 $\text{Be}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 四面体被 $\text{Al}(\text{B}_3\text{O}_6)_3\text{O}$ 四面体完全取代, 层间通过 Al—O 键相连. 随着共价 Al—O 键的增强, CABO 晶体的紫外截止边可以蓝移到 185 nm. 由于 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团和 AlO_4 四面体的连接有效增强了 SBBO 的双折射率, 拓宽了

SBBO 的带隙宽度, 使得 SBBO 晶体的相位匹配区间达到了深紫外.

2.1.4 氟化硼酸盐

制备深紫外 NLO 晶体材料关键的科学问题在于如何获得既具有宽的带隙和大的 NLO 系数, 又同时具备合适的双折射率, 且无层状生长习性的 NLO 晶体材料. 针对这一挑战, 在系统地分析了类 KBBF 硼酸盐晶体作为深紫外 NLO 材料的优势及缺点后, 潘世烈等^[68,91-93]提出含氟化硼酸盐化合物可以作为探索新深紫外 NLO 材料的优选体系. 用氟原子代替氧原子来对 $[\text{BO}_4]^{5-}$ 基团进行修饰以形成 $[\text{BO}_x\text{F}_{4-x}]^{(x+1)-}$ ($x = 1, 2, 3$) 基本结构单元, 这种策略可以产生多样的阴离子基团, 包括: 零维孤立的 $[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]^{3-}$; 一维链状的 $[\text{BOF}_2]^-$, $[\text{B}_2\text{O}_4\text{F}]^{3-}$, $[\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3]^{2-}$; 二维层状的 $[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]^{2-}$, $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]^-$, $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]^{2-}$, $[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]^{2-}$, $[\text{B}_5\text{O}_8\text{F}_2]^{3-}$, $[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}]^-$, $[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$ 和 $[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_3]^{3-}$, 以及三维网状的 $[\text{B}_5\text{O}_8\text{F}]^{2-}$ 和 $[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$, 该策略同时避免了端氧悬挂键的形成, 有利于深紫外透过.

潘世烈等^[68]通过重新对 $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ ^[94] 这一系列

材料^[95,96]的 NLO 特性进行了深入研究,发现含氟化硼酸盐,特别是具有 B—F 键的氟化硼酸盐,可以突破深紫外 NLO 光学材料“倍频效应-透过范围-双折射率”各性能指标之间的限制(如图 9),打破深紫外瓶颈.在此工作基础上,潘世烈等^[69–72]借鉴 KBBF 晶体的结构特征,进一步通过以 $(\text{BO}_3\text{F})^{4-}$ 替代 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$,成功合成了 $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ 族 ($M = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 系列晶体材料.通过晶体结构分析揭示了这一系列材料均由二维层状结构的 $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]^-$ 阴离子基团和在层间空隙填充的阳离子组成(如图 10).其中,阳离子对 $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]^-$ 阴离子基团的对称性和整体结构调控方面具有重要的作用.通过理论和实验测试,这类材料都显示出非常短的紫外吸收边 ($< 190 \text{ nm}$, 最短可达 155 nm),并且粉末倍频效应分别约为 KDP 的 $0.8\text{—}3.0$ 倍,适中的双折射能够满足深紫外相位匹配,其中 $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ 的最短匹配波长为 158 nm .这是 F 原子的引入一方面可以保持硼酸盐在紫外透过方面的优点,另一方面可以增加材料的结构各向异性,提升材料的倍频系数和双折射率.不同于 O 原子,因 F 原子在结构中只与一个 B 原子相连,对 B—O 网络结构具“剪切作用”,可以打破不利于产生大双折射率的三

维 B—O 网络结构,增加结构的多样性,有利于获得大双折射率的结构.同时,与 KBBF 相比, $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ 系列晶体的结构更加紧凑,通过密度泛函理论(DFT)计算, $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ 系列晶体层间结合能大约是 KBBF 的 6 倍,层间作用力显著增强,从而削弱了层状生长习性;此外,原料不含剧毒氧化铍,倍频效应均大于 KBBF,可用于深紫外激光光源获得更高的转换效率.综上所述, $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ 族晶体材料综合性能优异,有望发展成为下一代深紫外 NLO 晶体.因此,引入四面体 $\text{BO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x = 1\text{—}3$) 四面体功能基元代替 KBBF 中的 BeO_3F 四面体,不仅可在形成三维框架结构的同时保持大的双折射率,而且可通过增加层间相互作用力减小层间距离来解决晶体层状习性.这一系列材料的相关性能总结在表 3 中.

此外,潘世烈课题组^[97,98]和叶宁课题组^[99]近期分别报道了 $\text{MB}_5\text{O}_7\text{F}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) 和 $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{O}_{14}\text{F}_6$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) 碱土金属氟化硼酸盐深紫外 NLO 晶体.该系列材料具有 $[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]_\infty$ 层状结构,由共边连接的双环 $\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3$ 基本构筑基元构成,具有大的双折射率,且具有良好的热稳定性.随后 $\text{PbB}_5\text{O}_8\text{F}$ ^[100] 和 $\text{Na}_3\text{B}_7\text{O}_{11}\text{F}_2$ ^[101,102] 等一系列氟化硼酸盐被陆续

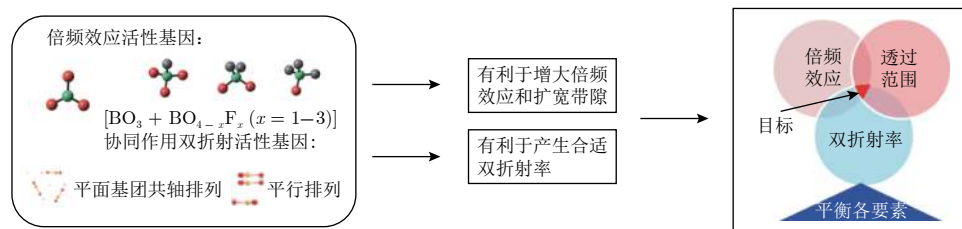


图 9 氟化硼酸盐的活性基团平衡“倍频效应-透过范围-双折射率”的关系^[68]

Fig. 9. Relationship of active group balance of fluorooxoborates among bandgap, NLO coefficient and birefringence^[68].

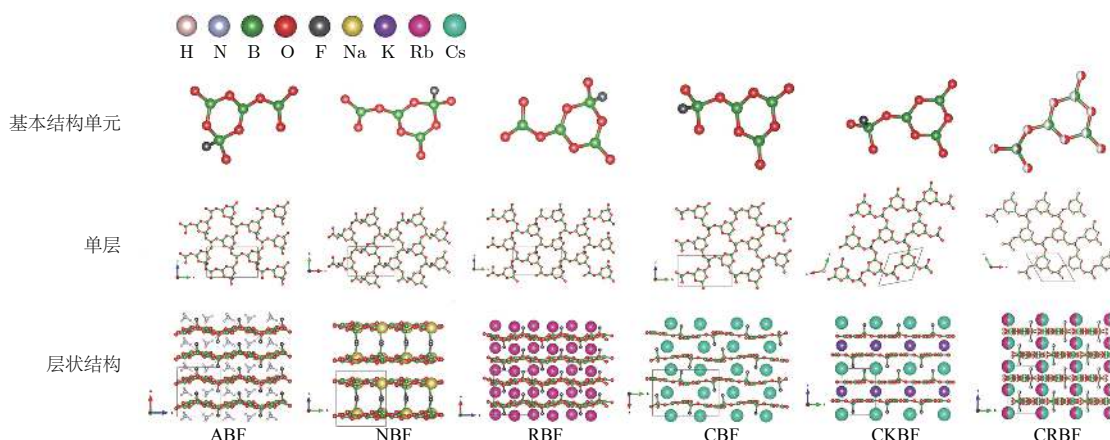


图 10 $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ 族氟化硼酸盐的晶体结构^[92]

Fig. 10. Crystal structures of the $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ family^[92].

表 3 部分氟化硼酸盐深紫外 NLO 材料的结构和光学性能比较
Table 3. Comparison of structural and optical properties of some fluoroxyborates deep-UV NLO materials.

化合物	空间群	结构	层间连接方式	紫外截止边/nm	倍频效应(KDP)
NH ₄ B ₄ O ₆ F ^[69]	<i>Pna2</i> ₁	[B ₄ O ₆ F] _∞	N-H-F	156	3.0
CsB ₄ O ₆ F ^[71]	<i>Pna2</i> ₁	[B ₄ O ₆ F] _∞	Cs ⁺ -F ⁻	155	1.9
RbB ₄ O ₆ F ^[70]	<i>Pna2</i> ₁	[B ₄ O ₆ F] _∞	Rb ⁺ -F ⁻	<190	0.8
CsKB ₈ O ₁₂ F ₂ ^[70]	<i>P321</i>	[B ₄ O ₆ F] _∞	Cs/K ⁺ -F ⁻	<190	1.9
CsRbB ₈ O ₁₂ F ₂ ^[70]	<i>P6̄2c</i>	[B ₄ O ₆ F] _∞	Cs/K ⁺ -F ⁻	<190	1.1
NaB ₄ O ₆ F ^[72]	<i>C2</i>	[B ₄ O ₆ F] _∞	Na ⁺ -F ⁻	<180	0.9
SrB ₅ O ₇ F ₃ ^[98]	<i>Cmc2</i> ₁	[B ₅ O ₇ F ₃] _∞	Sr ²⁺ -F ⁻	<180	1.6
Sr ₂ B ₁₀ O ₁₄ F ₆ ^[99]				<200	2.5
CaB ₅ O ₇ F ₃ ^[97]	<i>Cmc2</i> ₁	[B ₅ O ₇ F ₃] _∞	Ca ²⁺ -F ⁻	<180	2.0
Ca ₂ B ₁₀ O ₁₄ F ₆ ^[99]				<200	2.3

发现. 近期, 叶宁等^[103]以 SBBO 双层结构模型为基础设计合成了同构的 MB₂O₃F₂ (M = Pb, Sn), 相比于 SBBO 中存在的刚性 [Be₆B₆O₁₅]_∞ 双层来说, PbB₂O₃F₂ 和 SnB₂O₃F₂ 具有灵活的二维 [B₆O₁₂F₆]_∞ 单层, 层间距也有了明显增加, 克服了 SBBO 结构的不稳定性问题. 由于采用了具有立体化学活性的孤对阳离子, PbB₂O₃F₂ 和 SnB₂O₃F₂ 的倍频效应有了明显增大, 但它们的紫外截止边相对于碱金属/碱土金属氟化硼酸盐发生的红移, 分别为 220 和 250 nm.

2.2 B—O 共价键连接

为了克服 KBBF 中层状生长习性, 另外一种设计思路是采用 B—O 共价键替代较弱的 K—F 离子键作为层间连接方式, 不仅可以通过压缩层间距离增加单位体积内阴离子基团 [BO₃]³⁻ 的密度来增大硼酸盐材料的倍频效应, 还可以有效改善晶体材料的层状生长习性. 基于这一设计思路, 叶宁等^[44]成功合成了 γ-KBe₂B₃O₇. 该晶体倍频效应约为 KDP 的 0.27 倍, 紫外截止边在 200 nm 以下. γ-KBe₂B₃O₇ 空间群为 *P2*₁, 结构中的 [Be₂BO₅]_∞ 层通过 [B₃O₆]³⁻ 刚性基团连接 (如图 11). 其中 [Be₂BO₅]_∞ 与 KBBF 中 [Be₂BO₃F₂]_∞ 相似, 可以看成 [Be₂BO₃F₂]_∞ 的

F 被 O 取代. 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 26 倍, 层间作用力有了明显提高. 在此基础上, 叶宁等^[45]通过引入碱金属 Na 和 Cs 共同替代 K, 成功设计合成出了 Na₂CsBe₆B₅O₁₅, 其倍频效应约为 KDP 的 1.17 倍. 它保持了 [Be₂BO₅]_∞ 层的结构, 层间连接为最短间距的 [BO₃]³⁻ 基团, 这种连接方式增加了非线性活性基元的密度, 从而提高了倍频效应. 随后, 陈创天等^[46]通过引入柔性基团 [B₂O₅]⁴⁻, 成功制备了 Na₂Be₄B₄O₁₁ 和 LiNa₅Be₁₂B₁₂O₃₃ 两种晶体, 其倍频效应分别增大到 1.3 倍和 1.4 倍的 KDP. 在这两种材料中, [BO₃]³⁻ 基团既充当平面层的结构基元, 又充当平面层与层之间的连接媒介. 这样一来, 一方面由于 [BO₃]³⁻ 基团的密度增大, 所得新材料可能具有更大的倍频效应和更大的双折射率; 另一方面, 层与层之间依靠 [BO₃]³⁻ 基团作为连接媒介, 层间连接更紧密, 所得新材料的层状生长习性得到了很大程度的改善. 这一系列材料的相关性能总结在表 4 中.

2014 年, 罗军华等^[67]成功制备了 Li₄Sr(BO₃)₂ (LSBO) 晶体材料. LSBO 是首个被发现包含 [SrBO₃]_∞ 平面层的深紫外 NLO 晶体材料, 其中 [SrBO₃]_∞ 平面层类似 KBBF 中的 [Be₂BO₃F₂]_∞ 层,

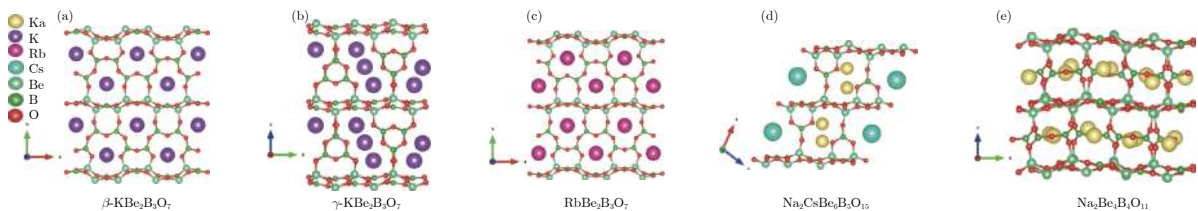


图 11 层间由 B—O 共价键连接的系列硼酸盐晶体结构

Fig. 11. Crystal structures of the series borates contain B—O covalent bond.

表 4 层间含有 B—O 共价键连接的类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 材料的结构和光学性能比较

Table 4. Comparison of structural and optical properties of some deep-UV NLO materials of KBBF family with adjacent layers connected by rigid B—O groups.

化合物	空间群	结构	层间连接方式	紫外截止边/nm	倍频效应(KDP)
β -KBe ₂ B ₃ O ₇ ^[44]	<i>Pmn</i> 2 ₁	[Be ₂ BO ₅] _∞	[BO ₂] _∞	<200	0.75
γ -KBe ₂ B ₃ O ₇ ^[44]	<i>P</i> 2 ₁	[Be ₂ BO ₅] _∞	[B ₃ O ₆]	<200	0.68
RbBe ₂ B ₃ O ₇ ^[44]	<i>Pmn</i> 2 ₁	[Be ₂ BO ₅] _∞	[BO ₂] _∞	<200	0.79
Na ₂ CsBe ₆ B ₅ O ₁₅ ^[45]	<i>C</i> 2	[Be ₂ BO ₅] _∞	[BO ₃]	<200	1.17
Na ₂ Be ₄ B ₄ O ₁₁ ^[46]	<i>P</i> 1	[Be ₂ BO ₅] _∞	[B ₂ O ₅]	171	1.30
LiNa ₅ Be ₁₂ B ₁₂ O ₂₃ ^[46]	<i>P</i> c	[Be ₂ BO ₅] _∞	[B ₂ O ₅]	169	1.40
Li ₄ Sr(BO ₃) ₂ ^[67]	<i>C</i> c	[SrBO ₃] _∞	[B ₂ O ₃]	186	2.00

既保持了 KBBF 晶体中[BO₃]³⁻非线性活性基元的最优排列方式,同时层间又通过[BO₃]³⁻非线性活性基元紧密连接,使得 LSBO 晶体既具有适中的双折射率,又能够实现有效相位匹配倍频输出,LSBO 的光学倍频效应约为 KDP 的 2 倍,通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 4.7 倍,明显改善了层状生长习性. LSBO 晶体的紫外截止边约为 186 nm,晶体不吸潮、硬度适中、容易加工.

以上报道的进展情况不仅说明以 KBBF 为模板引入低配位 MO₄ 或 MO₃F(M = Li, Zn, Al 等)的四面体,同时在层间引入高配位阳离子(如 K, Rb, Cs, Sr, Ba 等)将有利于调控层状结构中的 BO₃ 基团在单层中平行排列,得到具有优良光学性质的 KBBF 型化合物,还说明在层间通过连接比 K—F 更强的离子键、共价键或离子键与共价键相结合能够增强层间作用力,同时保持多面体与 B 共价连接以消除悬挂键、保持层状结构和 BO₃ 基团的最优排列能够有效改善类 KBBF 结构 NLO 晶体的层状生长习性的同时提升材料的综合光学性能.

3 讨论

通过分类研究类 KBBF 层间不同连接方式(离子键、共价键等)的层状结构特点和光学性能关系,可以得出在层间引入共价键、氢键、类 SBBO 双层结构、更强的离子键或相互结合将增强材料的相邻层间作用力或减弱层内作用力,能有效改善化合物的层状生长习性.同时,以 KBBF 为模板引入低配位(MO₄ 或 MO₃F)的四面体和高配位阳离子(如 K, Rb, Cs, Sr, Ba 等)将有利于得到 KBBF 型化合物,其中用 MO₄ 或 MO₃F(M = Li, Zn,

Al 等)代替 BeO₄ 是一种非常有效的方法,可以避免有毒原材料的使用,有利于调制 BO₃ 基团的共平面取向一致排列,有望开发出具有优异性能的一类 KBBF 结构新型硼酸盐 NLO 晶体.

另外,根据阴离子基团理论,四配位基团的 NLO 效应一般比较低,而将 F 引入硼酸盐、磷酸盐等体系对 BO₄ 和 PO₄ 等基团进行改性能够有效提升相关材料的综合光学性能,改善层状生长习性,目前已经成功制备了一系列氟化硼酸盐和氟化磷酸盐 NLO 材料,是探索新一代深紫外 NLO 材料的新途径.由于 F 是电负性最大的元素,具有强烈的吸电子特性,将 F 引入硼酸盐、磷酸盐等体系对 B—O 和 P—O 网络结构具有“剪切作用”,有利于紫外截止边的蓝移,有利于提高带隙,增加晶体结构畸变从而使材料产生大倍频效应,同时有利于增加功能基元极化率各向异性以提高双折射率,能够有效避免传统二维层状结构引起的晶体生长问题.因此,具有 B—F 键和 P—F 的含氟化硼酸盐和含氟磷酸盐是设计制备综合性能优异的深紫外 NLO 晶体材料较为理想的体系.

最近,林哲帅等^[104,105]通过第一性原理计算预测, PBO₃F₂ 和 PB₃O₆F₂ 这两种硼磷酸盐氟化物在深紫外倍频激光输出性能方面有望超过 KBBF,并提出通过去除 KBBF 结构中 A 位碱金属或碱土金属,在保持层间密堆积连接方式的同时来增加深紫外 NLO 光学性能的设计策略,主要是在层状结构中的层间链接方式引入 F 键合桥连接和范德瓦耳斯作用力连接可以在保持基本层状结构框架的同时有效改善材料层状生长习性并提升材料的整体光学性能,是目前探索新型深紫外 NLO 材料的新路径.

通过以上分析不难发现,探索优势功能基团是研发新型深紫外 NLO 材料研发的关键.在探索性

能优异的深紫外 NLO 晶体的过程中, 目前已经被证明可行的策略是改变类 KBBF 晶体结构的层间连接模式, 通过更换 KBBF 中的 K 和 Be, 通过材料结构性能关系研究, 建立功能基元数据库, 探索平衡性能之间相互制约的机制, 采取理论计算和实验探索、验证相结合的方式筛选优秀功能基团来平衡“深紫外透过-大倍频效应-合适双折射率”的相互矛盾, 以重建 $B_xO_yF_z$ 基本结构网络, 最终制备出综合光学性能优异、环境友好和易于生长大尺寸的下下一代深紫外 NLO 材料。

4 结 论

到目前为止, 经过各国科学家的共同努力, 已经成功设计制备出了一系列从紫外到深紫外区都透过的无机 NLO 晶体, 但是能同时满足可以实现相位匹配和具有合适大小倍频系数的无机晶体很少. 如果再考虑晶体生长难易、尺寸大小和物化性能稳定性方面是否具有实用价值等问题, 适合的晶体材料就更少. 可以说, 靶向设计具有特定性能的深紫外 NLO 材料仍然是一个巨大的挑战. 鉴于 KBBF 晶体的层状结构特征仍然是目前最有利于产生深紫外谐波的适宜结构之一, 而随着对 KBBF 晶体结构-性能关系的深入研究, 利用 KBBF 层状结构优良基因为模板进行分子工程设计, 开发类 KBBF 结构硼酸盐可能是探索下一代深紫外 NLO 材料的优选策略之一. 通过系统研究对 KBBF 进行 A 位阳离子 (K) 取代、B 位阳离子 (Be) 取代和阴离子基团取代的结构-性能关系, 一些设计策略已经被证明行之有效.

1) 同时引入低配位 (MO_4 或 MO_3F) 四面体和高配位阳离子 (如 K, Rb, Cs, Sr, Ba 等) 有利于得到 KBBF 型化合物.

2) 用氟原子代替氧原子来对 $[BO_4]^{5-}$ 进行修饰以形成 $[BO_xF_{4-x}]^{(x+1)-}$ ($x = 1, 2, 3$) 基本结构单元, 这种策略可以产生多样的阴离子基团, 获得较大的双折射率和倍频效应, 能够较好平衡“倍频效应-透过范围-双折射率”三个基本指标的相互制约, 有效避免传统二维层状结构引起的晶体生长问题, 有望获得无层状习性、性能优异的类 KBBF 结构深紫外 NLO 晶体.

3) 在类 KBBF 结构化合物层间引入 B—O 等共价键、氢键、类 SBBO 双层结构、F 键合桥连接、范德瓦耳斯作用力连接和更强的离子键或相互结合将能有效改善化合物的层状生长习性.

参考文献

- [1] Maiman T H 1960 *Nature* **187** 493
- [2] Franken P A, Hill A E, Peters C W, Weinreich G 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 118
- [3] Zernike F, Berman P R 1966 *Phys. Rev. Lett.* **16** 117
- [4] Rao K S, Yoon K H 2003 *J. Mater. Sci.* **38** 391
- [5] Cyranoski D 2009 *Nature* **457** 953
- [6] Yao W J, He R, Wang X Y, Lin Z S, Chen C T 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 411
- [7] Chen C T, Liu L J, Wang X Y 2014 *Physics* **43** 520 (in Chinese) [陈创天, 刘丽娟, 王晓洋 2014 *物理* **43** 520]
- [8] Tressaud A, Poeppelmeier K R 2016 *Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials: Progress in Fluorine Science Series* (Amsterdam: Elsevier)
- [9] Tran T T, Yu H W, Rondinelli J M, Poeppelmeier K R, Halasyamani P S 2016 *Chem. Mater.* **28** 5238
- [10] Halasyamani P S, Zhang W G 2017 *Inorg. Chem.* **56** 12077
- [11] Wu C, Yang G, Humphrey M G, Zhang C 2018 *Coord. Chem. Rev.* **375** 459
- [12] Shen Y G, Zhao S G, Luo J H 2018 *Coord. Chem. Rev.* **366** 1
- [13] Yang Y, Jiang X X, Lin Z S, Wu Y C 2017 *Crystals* (Basel) **7** 951
- [14] Eimerl D, Davis L, Velsko S, Graham E, Zalkin A 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 1968
- [15] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, Wu B C, You G M, Li R K, Lin S J 1989 *J. Opt. Soc. Am. B* **6** 616
- [16] Lu J X, Wu X T, Chen C Z, Chen W D, Liang J K 1997 *Chin. Sci. Bull.* **42** 561 (in Chinese) [卢嘉锡, 吴新涛, 陈长章, 程文旦, 梁敬魁 1997 *科学通报* **42** 561]
- [17] Krogh-Moe J 1960 *Acta Crystallogr.* **13** 889
- [18] Mori Y, Kuroda I, Nakajima S, Sasaki T, Nakai S 1995 *J. Appl. Phys. Lett.* **67** 1818
- [19] Chen C T, Yao W J 2011 *Acta Opt. Sin.* **31** 82 (in Chinese) [陈创天, 姚文娇 2011 *光学学报* **31** 82]
- [20] Mei L F, Wang Y B, Chen C T, Wu B 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 7014
- [21] Chen C T, Luo S Y, Wang X Y, Wang G L, Wen X H, Wu H X, Zhang X, Xu Z Y 2009 *J. Opt. Soc. Am. B* **26** 1519
- [22] Huang H W, Chen C T, Wang X Y, Zhu Y, Wang G L, Zhang X, Wang L R, Yao J Y 2011 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **28** 2186
- [23] Jones-Bey H 1998 *Laser Focus World* **34** 127
- [24] Chen C T, Xu Z Y 2002 *J. Synth. Cryst.* **31** 224 (in Chinese) [陈创天, 许祖彦 2002 *人工晶体学报* **31** 224]
- [25] Liu L J, Chen C T 2010 *Mater. Chin.* **29** 16 (in Chinese) [刘丽娟, 陈创天 2010 *中国材料进展* **29** 16]
- [26] Tran T T, Young J, Rondinelli J M, Halasyamani P S 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1285
- [27] Tran T T, He J G, Rondinelli J M, Halasyamani P S 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10504
- [28] Zhao S G, Gong P F, Luo S Y, Bai L, Lin Z S, Tang Y Y, Zhou Y L, Hong M C, Luo J H 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **127** 4291
- [29] Zhao S G, Gong P F, Luo S Y, Lei B, Lin Z S, Ji C M, Chen T L, Hong M C, Luo J H 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8560
- [30] Li L, Wang Y, Lei B H, Han S J, Yang Z H, Poeppelmeier K R, Pan S L 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 9101
- [31] Shen Y G, Yang Y, Zhao S G, Zhao B Q, Lin Z S, Ji C M, Li L N, Fu P, Hong M C, Luo J H 2016 *Chem. Mater.* **28** 7110
- [32] Zhou Z Y, Qiu Y, Liang F, Palatinus L, Poupon M, Yang T,

- Cong R H, Lin Z S, Sun J L 2018 *Chem. Mater.* **30** 2203
- [33] Song J L, Hu C L, Xu X, Kong F, Mao J G 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 3679
- [34] Wu H P, Pan S L, Poeppelmeier K R, Li H Y, Jia D Z, Chen Z H, Fan X Y, Yang Y, Rondinelli J M, Luo H S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 7786
- [35] Wang Z J, Qiao H M, Su R B, Hu B, Yang X, He C, Long X 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804089
- [36] Sun Y Z, Li Z, Lee M H, Yang Z H, Pan S L, Sadeh B 2017 *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** 044401
- [37] Zhang B B, Han G P, Wang Y, Chen X L, Yang Z H, Pan S L 2018 *Chem. Mater.* **30** 5397
- [38] Xiong L, Chen J, Liu J, Pan C Y, Wu L M 2018 *Chem. Mater.* **30** 7823
- [39] Chen C T, Wang Y B, Wu B C, Wu K, Zeng W, Yu L 1995 *Nature* **373** 322
- [40] Qi H, Chen C T 2001 *Inorg. Chem. Commun.* **4** 565
- [41] Huang H W, Yao J Y, Lin Z S, Wang X Y, He R, Yao W J, Zhai N X, Chen C T 2011 *Chem. Mater.* **23** 5457
- [42] Huang H W, Yao J Y, Lin Z S, Wang X Y, He R, Yao W J, Zhai N X, Chen C T 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **123** 9307
- [43] Guo S, Liu L J, Xia M J, Kang L, Huang Q, Li C, Wang X Y, Lin Z S, Chen C T 2016 *Inorg. Chem.* **47** 6586
- [44] Wang S C, Ye N, Li W, Zhao D 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8779
- [45] Wang S C, Ye N 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 11458
- [46] Huang H, Liu L, Jin S, Yao W, Zhang Y, Chen C 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 18319
- [47] Guo S, Liang F, Liu L J, Xia M J, Fang Z, Wu R F, Wang X Y, Lin Z S, Chen C T 2017 *New J. Chem.* **41** 4269
- [48] Peng G, Ye N, Lin Z S, Kang L, Pan S L, Zhang M, Lin C, Long X, Luo M, Chen Y 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 8968
- [49] Guo S, Jiang X X, Xia M J, Liu L, Fang Z, Huang Q, Wu R, Wang X, Lin Z S, Chen C T 2017 *Inorg. Chem.* **56** 11451
- [50] Hu Z G, Higashiyama T, Yoshimura M, Yap Y K, Mori Y, Sasaki T 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**
- [51] Tran T T, Koocher N Z, Rondinelli J M, Halasyamani P S 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 2969
- [52] Ye N, Zeng W R, Wu B C, Chen C T 1998 *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* p21
- [53] Hu Z G, Yoshimura M, Muramatsu K, Mori Y, Sasaki T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 1131
- [54] Zhao S G, Gong P F, Luo S Y, Liu S J, Li L N, Asghar M A, Khan T, Hong M, Lin Z S, Luo J H 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **46** 2207
- [55] Zhao B Q, Bai L, Li B X, Zhao S G, Shen Y G, Li X F, Ding Q R, Ji C M, Lin Z S, Luo J H 2017 *Cryst. Growth Des.* **18** 1168
- [56] Yu H W, Young J, Wu H P, Zhang W, Rondinelli J M, Halasyamani S 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700840
- [57] Wu H P, Yu H W, Pan S L, Halasyamani P S 2017 *Inorg. Chem.* **56** 8755
- [58] Zou G, Lin C, Jo H, Nam G, You T S, Ok K M 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 12078
- [59] Luo M, Song Y X, Liang F, Ye N, Lin Z S 2018 *Inorg. Chem. Front.* **5** 916
- [60] Yu H W, Koocher N, Rondinelli J, Halasyamani P S 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 6100
- [61] Zhao S G, Zhang J, Zhang S Q, Sun Z H, Lin Z S, Wu Y C, Hong M C, Luo J H 2014 *Inorg. Chem.* **53** 2521
- [62] Yu H W, Wu H P, Pan S L, Yang Z H, Hou X L, Su X, Jing Q, Poeppelmeier K R, Rondinelli J M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 1264
- [63] Yang G S, Gong P F, Lin Z S, Ye N 2016 *Chem. Mater.* **28** 9122
- [64] Xia M J, Li R K 2016 *J. Solid State Chem.* **233** 58
- [65] Chen Y N, Zhang M, Pan S L 2018 *New J. Chem.* **42** 12365
- [66] Duan M H, Xia M J, Li R K 2018 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018** 3686
- [67] Zhao S G, Gong P F, Bai L, Xu X, Zhang S Q, Sun Z H, Lin Z S, Hong M C, Chen C T, Luo J H 2014 *Nat. Commun.* **5** 4019
- [68] Zhang B B, Shi G Q, Yang Z H, Zhang F F, Pan S L 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 3916
- [69] Shi G Q, Wang Y, Zhang F F, Zhang B B, Yang Z H, Hou X L, Pan S L, Poeppelmeier K R 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 10645
- [70] Wang Y, Zhang B B, Yang Z H, Pan S L 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 2150
- [71] Wang X F, Wang Y, Zhang B B, Zhang F F, Yang Z H, Pan S L 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 14119
- [72] Zhang Z Z, Wang Y, Zhang B B, Yang Z H, Pan S L 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 6577
- [73] Qi H, Chen C T 2001 *Chem. Lett.* **30** 352
- [74] Shen Y G 2017 *Pri. Tech.* **6** 56 (in Chinese) [沈耀国 2017 民营科技 **6** 56]
- [75] Chen C T 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 146 (in Chinese) [陈创天 1976 物理学报 **25** 146]
- [76] Chen C T 1977 *Acta Phys. Sin.* **26** 486 (in Chinese) [陈创天 1977 物理学报 **26** 486]
- [77] Chen C T 1977 *Acta Phys. Sin.* **26** 124 (in Chinese) [陈创天 1977 物理学报 **26** 124]
- [78] Chen C T 1978 *Acta Phys. Sin.* **27** 41 (in Chinese) [陈创天 1978 物理学报 **27** 41]
- [79] Kang L, Luo S Y, Peng G, Ye N, Wu Y C, Chen C T, Lin Z S 2015 *Inorg. Chem.* **54** 10533
- [80] Bian Q, Yang Z H, Wang Y C, Mutailipu M, Ma Y, Pan S 2018 *Inorg. Chem.* **57** 5716
- [81] Huang Q, Liu L J, Wang X Y, Li R K, Chen C T 2016 *Inorg. Chem. Commun.* **55** 12496
- [82] Atuchin V V, Bazarov B G, Gavrilova T A, Grossman V G, Molokeev M S, Bazarova Z G 2012 *J. Alloys Compd.* **515** 119
- [83] Huang Q, Liu L J, Xia M J, Yang Y, Guo S, Wang X Y, Lin Z S, Chen C T 2017 *Crystals* **7** 104
- [84] Hu Z G, Yoshimura M, Muramatsu K, Mori Y, Sasaki T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **41**
- [85] Hu Z G, Yue Y C, Chen X A, Yao J Y, Wang J N, Lin Z S 2011 *Solid State Sci.* **13** 875
- [86] Li R K, Chen P 2010 *Inorg. Chem.* **49** 1561
- [87] Mutailipu M, Zhang M, Wu H P, Yang Z H, Shen Y H, Sun J L, Pan S L 2018 *Nat. Commun.* **9** 3089
- [88] He M, Chen X L, Okudera H, Simon A 2005 *Chem. Mater.* **17** 2193
- [89] Shen Y G, Zhao S G, Yang Y, Cao L L, Wang Z J, Zhao B Q, Sun Z H, Lin Z S, Luo J H 2017 *Cryst. Growth Des.* **17** 4422
- [90] Fang Z, Jiang X X, Duan M H, Hou Z Y, Tang C C, Xia M J, Liu L J, Lin Z S, Fan F D, Bai L, Chen C T 2018 *Chem. - Eur. J.* **24** 7856
- [91] Gai M Q, Wang Y, Pan S L 2018 *Chin. Sci. Bull.* **63** 998 (in Chinese) [盖敏强, 王颖, 潘世烈 2018 科学通报 **63** 998]
- [92] Han G P, Wang Y, Zhang B B, Pan S L 2018 *Chem. - Eur. J.* **24** 17638
- [93] Wang Y, Pan S L 2016 *Coord. Chem. Rev.* **323** 15

- [94] Cakmak G, Nuss J, Jansen M 2009 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635** 631
- [95] Pilz T, Jansen M 2011 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637** 2148
- [96] Pilz T, Nuss H, Jansen M 2012 *J. Solid State Chem.* **186** 104
- [97] Zhang Z Z, Wang Y, Zhang B B, Yang Z H, Pan S L 2018 *Inorg. Chem.* **57** 4820
- [98] Mutailipu M, Zhang M, Zhang B B, Wang L Y, Yang Z H, Zhou X, Pan S L 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 6095
- [99] Luo M, Liang F, Song Y X, Zhao D, Xu F, Ye N, Lin Z S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 3884
- [100] Mutailipu M, Zhang M, Zhang B B, Yang Z H, Pan S L 2018 *Chem. Commun.* **54** 6308
- [101] Tang C C, Jiang X X, Yin W L, Liu L J, Xia M J, Huang Q, Song G M, Wang X Y, Lin Z S, Chen C T 2019 *Dalton Trans.* **48** 21
- [102] Shi G Q 2017 *M.S. Thesis*(Beijing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [史国强 2017 硕士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [103] Luo M, Liang F, Song Y X, Zhao D, Ye N, Lin Z S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 6814
- [104] Kang L, Lin Z S, Liu F, Huang B 2018 *Inorg. Chem.* **57** 11146
- [105] Kang L, Liang F, Gong P F, Lin Z S, Liu F, Huang B 2018 *Phys. Status Solidi RRL* **12** 1800276

INVITED REVIEW

Exploration of the deep-ultraviolet nonlinear optical materials in the derivatives of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ *

Gai Min-Qiang¹⁾²⁾ Wang Ying¹⁾ Pan Shi-Lie^{1)†}

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

2) (*Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 6 December 2018; revised manuscript received 25 December 2018)

Abstract

The use of nonlinear optical crystal materials to extend the limited range of laser sources to the deep-ultraviolet (deep-UV, $\lambda < 200$ nm) regions by various frequency conversion techniques, has become an attractive field for generating deep-UV light. However, the lack of nonlinear optics (NLO) crystal materials capable of frequency conversion in the deep-UV light range, limits the development and application of deep-UV all-solid-state lasers. Therefore, scientists all over the world are actively exploring the new generation of deep-UV NLO crystal materials. At present, only the $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) crystal is capable of generating deep-UV light through the direct sixth harmonic generation of the Nd:YAG laser. The infinite $\infty[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]^-$ single layers, as the brilliant building blocks in the crystal structures of KBBF family, provide a relatively large second harmonic generation 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 usage of high toxic beryllium oxide, and the serious layer growth habit, which greatly restrict its commercialization process. Since the layered structure of the KBBF crystal is still one of the most brilliant structures for generating deep-UV laser, an effective strategy is to change the interlayer connection mode and develop new NLO materials based on KBBF with less layering growth habit. In this paper, by reviewing the development history of borate deep-UV NLO crystals and the derivatives of KBBF, the relationship between layered structure and optical properties of different interlaminar connections of crystal materials is systematically analyzed. We discuss the main contradictions and solutions of the development of deep-UV NLO crystal materials which are similar to the KBBF structure. In order to provide a reference for the innovative exploration of new materials in the future, several design strategies are also proposed.

Keywords: deep-ultraviolet, nonlinear optical crystals, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, second harmonic generation

PACS: 42.70.Mp, 95.85.Mt

DOI: 10.7498/aps.68.20182145

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51602341, 51425206, 91622107).

† Corresponding author. E-mail: span@ms.xjb.ac.cn