

激光与光电子学进展

新型深紫外非线性光学晶体研究进展(特邀)

潘世烈^{*†}, 张方方[†]

中国科学院新疆理化技术研究所晶体材料研究中心新疆功能晶体材料重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830011

摘要 深紫外非线性光学晶体通过非线性光学效应改变激光频率, 输出波长短于 200 nm 的深紫外激光, 是全固态深紫外激光源的核心材料, 在深紫外激光光刻、半导体芯片缺陷检测、高端科研装备等领域有重要的应用价值。近年来, 新型深紫外非线性光学晶体材料的研究取得了系列进展, 涌现出若干具有应用前景的候选材料。本文着重介绍基于实验测得的折射率, 相位匹配波长达到深紫外区的晶体材料, 综述其在材料设计、晶体制备、基本性能和结构-性能关系等方面的研究进展, 探讨了实用化深紫外非线性光学晶体材料的发展趋势。

关键词 深紫外非线性光学晶体; 材料设计; 晶体制备; 结构-性能关系

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232773

Research Progress of New Deep Ultraviolet Nonlinear Optical Crystals (Invited)

Pan Shilie^{*†}, Zhang Fangfang[†]

Xinjiang Key Laboratory of Functional Crystal Materials, Research Center for Crystal Materials, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, Xinjiang, China

Abstract Deep ultraviolet nonlinear optical crystals are the core materials of all-solid-state deep ultraviolet laser sources, which can change the laser frequency through nonlinear optical effects and output deep ultraviolet lasers with wavelengths shorter than 200 nm. They have important application values in deep ultraviolet laser lithography, semiconductor chip defect detection, high-end scientific research equipment and other fields. In recent years, a series of progress has been made in the research of new deep ultraviolet nonlinear optical crystal materials, and candidate materials with excellent comprehensive performance have emerged. This paper focuses on the crystal materials with experimentally measured refractive index and phase-matching wavelength reaching the deep ultraviolet region, summarizes the research progress in material discovery, crystal preparation, basic properties, and structure-property relationship, and discusses the development trend of practical deep ultraviolet nonlinear optical crystal materials.

Key words deep ultraviolet nonlinear optical crystal; material design; crystal preparation; structure-property relationship

1 引言

激光被誉为 20 世纪最伟大的发明之一, 其具有普通光源难以实现的高亮度以及好的单色性、相干性、方向性等, 在现代工业、医疗等领域得到了广泛应用^[1-4]。其中, 深紫外光谱区(波长短于 200 nm)的相干光源因波长短、光子能量高、光束质量好等特点, 在激光光刻、高密度存储、高分辨率成像、激光微加工等领域有重要的应用价值^[5]。当前深紫外激光的产生方式主要有同步辐射、气体放电、准分子激光器、自由电子激光器和

全固态激光器^[6], 全固态激光器利用非线性光学晶体的频率变换特性, 如倍频、和频、差频等输出深紫激光, 是最具应用前景的精密化、实用化深紫外激光源之一。而在非线性光学晶体的这些频率变换技术中, 通过倍频, 或称二次谐波产生(SHG)实现深紫外激光输出是最简便和高效的方式^[5,7-10]。

我国在硼酸盐非线性光学晶体材料的研究方面处于世界前列, 发明的 β -BaB₂O₄ (BBO)^[11]、LiB₃O₅ (LBO)^[12] 紫外非线性光学晶体已实现全球产业化应用, KBe₂BO₃F₂ (KBBF) 晶体突破了 200 nm“深紫外壁

收稿日期: 2023-12-01; 修回日期: 2023-12-13; 录用日期: 2023-12-16; 网络首发日期: 2023-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(22335007)、新疆维吾尔自治区天山创新团队项目(2022TSYCTD0005)

通信作者: *slpan@ms.xjb.ac.cn

[†] 共同第一作者

垒”^[13]。由于KBBF晶体具有层状生长习性,当前的晶体厚度和加工技术难以获得相位匹配器件,针对该问题发明了棱镜耦合技术,成功实现了深紫外激光输出,KBBF晶体也是目前全球唯一在实际应用中直接倍频输出深紫外激光的晶体。随着深紫外激光技术的飞速发展,探索综合性能优异的新型深紫外非线性光学晶体变得尤为迫切。

为满足应用需求,深紫外非线性光学晶体必须同时具有以下基本性能^[14-17]:1)其带隙一般应大于6.2 eV(对应紫外截止边短于200 nm),且在基频光和倍频光波段均应具有高的透过率;2)具有大的二阶非线性光学效应,这是实现高激光转化效率的前提,一般要求其有效非线性光学系数不小于 KH_2PO_4 (KDP),即 d_j 至少应与KDP的 d_{36} 相当,KDP的 d_{36} 为0.39 pm/V;3)具有大的双折射率和小的折射率色散,以满足深紫外波段的相位匹配。由于上述基本性能之间相互影响和制

约,能同时具有“大带隙-大倍频效应-大双折射率”的材料极少。此外,还要求材料能生长出高质量大尺寸单晶,硬度适中,利于切割、研磨、抛光等,以获得满足应用需求的晶体器件。正是由于上述条件,探索综合性能优异的深紫外非线性光学晶体材料仍是一项重大挑战。

近年来,新型深紫外非线性光学晶体的实验探索和理论设计方面都取得了重大进展,研究体系已从传统的硼酸盐拓展到了氟硼酸盐、硼磷酸盐、碳酸盐、硝酸盐,以及其他混合阴离子体系等,涌现出了一系列候选材料,近期发表的系列综述论文从不同角度进行了阐述^[18-25]。本文着重介绍基于实验测得的折射率拟合色散方程,相位匹配波长达到深紫外区的晶体(表1),系统介绍了其材料设计、晶体制备、基本性能,以及结构-性能关系等方面的研究进展,并就实用化深紫外非线性光学晶体材料的发展趋势进行了探讨。

表1 基于实验折射率色散方程,相位匹配波长达到深紫外区晶体的基本性能参数

Table 1 Basic performance parameters for crystals of which the shortest phase-matching wavelength reaches the deep ultraviolet region based on the experimental refractive index dispersion equation

Crystal	Shortest phase-matching wavelength /nm	SHG (\times KDP)	Birefringence	Deep ultraviolet cutoff edge /nm	Reference
$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$	161	1.26	0.077@1064 nm	147	30
$\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$	170	1.15	0.073@1064 nm	152	35
$\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$	173.9	1.2	0.057@400 nm	153	39
$\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$	158	3.0	0.1171@1064 nm	156	40
$\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$	171.6	1.9	0.114@1064 nm	155	41
$\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{BF}_4$	193.2	4.7	0.11@1064 nm	193.2	44
$\text{Cs}_3[(\text{BOP})_2(\text{B}_3\text{O}_7)_3]$	199	3.0	0.070@1064 nm	165	45
KSrCO_3F	200	3.33	0.1049@1064 nm	195	49

2 相位匹配波长达到深紫外波段的晶体

2.1 KBBF族晶体 $\text{MBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$)

2.1.1 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)晶体

KBBF晶体结晶于R32空间群^[26],晶体结构中具有二维 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]$ 层, K^+ 离子位于层之间,邻近层通过K—F离子键连接,层间距为6.25 Å,如图1(a)所

示。在 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]$ 层内, $[\text{BO}_3]$ 基团呈平行排列并且与 $[\text{BeO}_3\text{F}]$ 基团连接,如图1(b)所示,根据阴离子基团理论^[27-29],这种排列和连接方式有利于微观倍频效应的叠加和消除悬挂键,从而形成大的非线性光学效应和宽的带隙。光学性能测试表明,KBBF晶体具有大的非线性光学系数($d_{11}=0.47$ pm/V),深紫外截止边达到147 nm(对应带隙为8.4 eV),同时具有较大的双折射率(0.077@1064 nm),其I类-SHG相位匹配波长

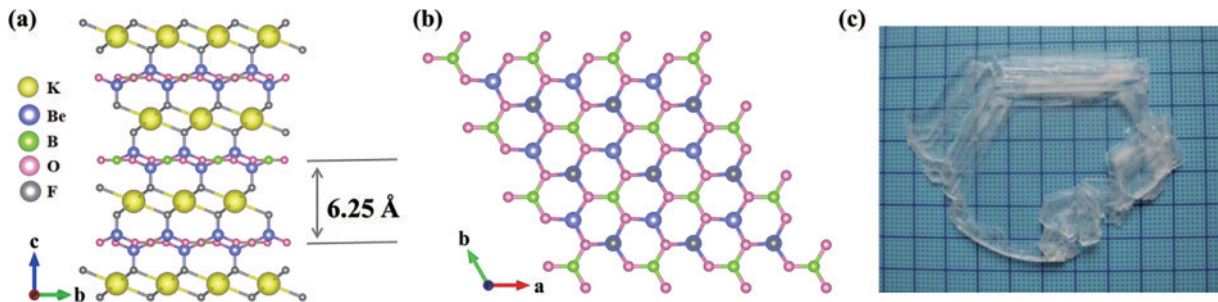


图1 (a)KBBF的晶体结构;(b) $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]$ 层;(c)KBBF晶体^[31]

Fig. 1 (a) The structure of KBBF crystal; (b) $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]$ layer; (c) KBBF crystal^[31]

达到深紫外波段(161 nm)^[30]。KBBF 晶体可采用自发成核方法生长。由于晶体结构的层间作用力弱、层间距大,其生长呈现很强的层状习性,沿 c 轴方向很难长厚。近年来,采用“局域自发成核生长技术”抑制晶体生长过程中的自发成核倾向,生长出了厚度达到 4 mm 的大单晶,如图 1(c)所示^[31]。KBBF 晶体的层状习性还造成在晶体加工时沿 ab 平面解理严重,难以斜切割加工成角度相位匹配的器件^[31]。针对该问题,发明了棱镜耦合器件(PCD)。采用折射率与 KBBF 晶体接近的熔融石英或氟化钙晶体制作棱镜,顶角度数为 KBBF 的相位匹配角,将棱镜光胶在 KBBF 晶体的前后两个表面,从而使得 KBBF 在有限的厚度下仍然能够实现相位匹配深紫外激光倍频输出^[31]。2003 年,利用 KBBF-PCD 通过六次谐波产生过程首次获得了波长为 177.3 nm 深紫外激光输出,最大输出功率约为 2.5 mW^[32]。之后,利用 KBBF-PCD 陆续实现了系列深紫外激光输出,其中,2015 年实现的 177.3 nm 的最高输出功率为 200 mW^[33],2016 年在 1319 nm 基频波下通过八次谐波产生获得了输出功率达到 mW 级的 165 nm 激光输出,这是 KBBF 晶体通过直接倍频输出的最短波长^[34]。由于激光在 KBBF-PCD 中两个光胶界面上的损耗降低了器件整体的透过率和器件的抗光损伤阈值,其中在高功率激光系统及深紫外连续波激光输出方面的应用受到了限制,这有待于 KBBF 晶体尺寸和光学质量的提升、PCD 制作技术的提高,以及 KBBF 晶体斜切割加工器件技术的突破^[31]。

2.1.2 RbBe₂BO₃F₂(RBBF)晶体

通过 Rb⁺ 取代 KBBF 中的 K⁺,得到了具有类 KBBF 构型的衍生物 RBBF^[35]。RBBF 同样结晶于

R32 空间群,具有与 KBBF 相似的层状结构特征,Rb⁺ 离子位于层间,相邻层之间通过 Rb—F 离子键连接,层间距为 6.59 Å,如图 2(a)所示。在 [Be₂BO₃F₂] 层内,[BO₃] 基团平行排列且与 [BeO₃F] 四面体基团连接,如图 2(b)所示。与 KBBF 类似,这种弱的层间作用力使得 RBBF 具有层状生长习性,很难生长出更厚的晶体。通过助熔剂法成功生长出了体积为 40 mm×40 mm×1.2 mm(沿 c 轴方向为 1.2 mm)的 RBBF 晶体,如图 2(c)所示。RBBF 的光学性能与 KBBF 类似,其深紫外截止边为 152 nm、非线性光学系数为 0.45 pm/V、双折射率为 0.073 @1064 nm^[19]。根据色散方程,RBBF 的最短相位匹配波长为 170 nm^[35],较 KBBF 晶体(161 nm)红移了 9 nm。由于 1.2 mm 厚的片状 RBBF 晶体难以沿 SHG 相位匹配方向进行切割,因此采用了棱镜耦合技术制备 RBBF-PCDs^[36]。利用 RBBF-PCDs 实现了钛蓝宝石激光器的高功率四次谐波产生,紫外相干光输出功率在 180~232.5 nm 范围内可调^[36]。在较强聚焦条件下,在 193.5 nm 和 200 nm 处获得了功率大于 75 mW 的深紫外激光输出^[36]。对 KBBF 晶体和 RBBF 晶体的深紫外非线性光学性能进行了评估,在相同波段下,RBBF 的有效非线性光学系数 d_{eff} 小于 KBBF,越往短波长方向该趋势越明显,并且 RBBF 晶体的 d_{eff} 随着波长的变短而急剧减小^[30,35,37]。结果表明,在深紫外波段,KBBF 晶体的非线性光学性能明显好于 RBBF 晶体,越到短波长区优势越突出。KBBF 和 RBBF 都可以通过直接倍频产生深紫外波段激光,突破了“200 nm”深紫外壁垒,是经过实验验证的优秀深紫外非线性光学晶体。

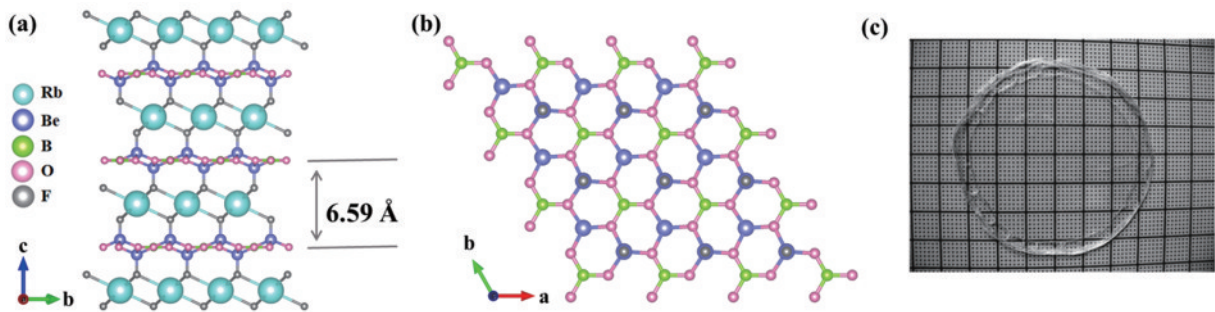


图 2 (a)RBBF 的整体结构;(b)在 ab 平面上延伸的 [Be₂BO₃F₂] 层;(c)RBBF 单晶^[35]

Fig. 2 (a) The whole structure of RBBF; (b) [Be₂BO₃F₂] layer extended in the ab plane; (c) single crystal of RBBF^[35]

2.1.3 NH₄Be₂BO₃F₂(ABBF)晶体

2015 年,Kang 等^[38]通过第一性原理方法用 NH₄⁺ 取代 KBBF 晶体结构中的 K⁺,预测了 ABBF 晶体的结构。理论分析表明,ABBF 的带隙为 8.61 eV,SHG 系数 $d_{22} = -0.49$ pm/V, $d_{33} = 0.18$ pm/V,双折射为 0.076@200 nm,其最短相位匹配波长为 187 nm,是一种潜在的可通过直接倍频产生深紫外相干光的晶体。更重要的是,电子密度分布分析表明,ABBF 中 NH₄⁺

与 F⁻ 之间的电子云重叠程度大于 KBBF 中 K⁺ 与 F⁻ 之间的。这表明 ABBF 中的层间相互作用力强于 KBBF [图 3(a)、(b)],使得 ABBF 可能比 KBBF 具有更好的沿 c 轴方向的晶体生长习性^[38]。此后,Peng 等^[39]通过水热法成功生长出尺寸达到厘米级的 ABBF 晶体。正如预期的那样,ABBF 具有与 KBBF 相似的结构 [图 3(a)],并且保留了优异的非线性光学性能:结构中 [BO₃] 基团以相同且有利的方式共面排列,从而产

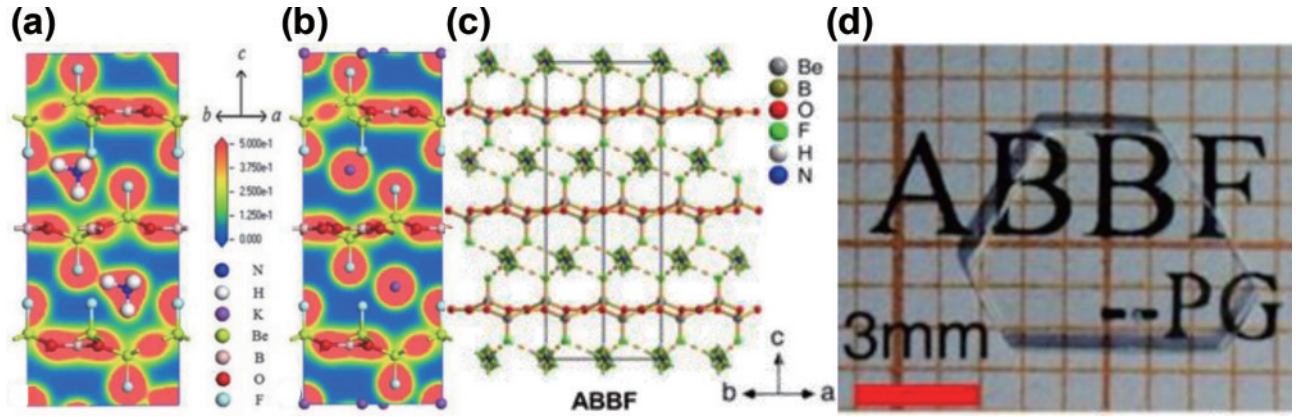


图 3 (a)(b) ABBF 和 KBBF 的电子密度图; (c) ABBF 的晶体结构; (d) 经抛光的 ABBF 晶片^[38-39]

Fig. 3 (a)(b) Electronic densities of ABBF and KBBF; (c) the structure of ABBF; (d) a polished ABBF crystal wafer^[38-39]

生较大的倍频响应。粉末倍频测试结果表明, ABBF 的倍频效应是 KDP 的 1.2 倍。此外, 基于高质量的 ABBF 晶片[图 3(d)]进行了透过光谱测量, 结果表明, ABBF 晶体的紫外截止边为 153 nm。通过棱镜耦合法测量了 ABBF 晶体的折射率并拟合了色散方程, 通过计算获得了该晶体的 I 类倍频相位匹配条件下的最短相位匹配波长, 为 173.9 nm^[39]。对于 ABBF 晶体的研究验证了从第一性原理设计到实验上合成的可行性, 为寻找 NLO 晶体提供了“从预测到合成”的新路径。

2.2 ABF 族晶体 AB_4O_6F ($A=NH_4, Cs$)

2.2.1 $NH_4B_4O_6F$ (ABF) 晶体

ABF 晶体是一种氟化硼酸盐, 或称氟硼酸盐 (fluorooxoborate), 即晶体结构中同时含有 B—O 和 B—F 化学键的硼酸盐。与硼酸盐相比, 氟硼酸盐中用 F 原子部分取代 $[BO_4]$ 基团中的 O 形成 $[BO_xF_{4-x}]$ ($x=1, 2, 3$) 基团, 其在保持大的 HOMO-LUMO 能隙同时, 超极化率、极化率各向异性均较 $[BO_4]$ 基团得到了显著提升。因此, 有望利用 $[BO_xF_{4-x}]$ 基团设计同时具备“大带隙-大效应-大双折射率”的新材料。 $NH_4B_4O_6F$ (ABF) 是本团队首次合成的一种新型氟化硼酸盐晶

体^[40]。其晶体结构的基本构筑单元为一个 $[BO_3]$ 和一个 $[B_3O_6F]$ 基团形成的 $[B_4O_8F]$ 基团, 其中, F 原子位于 $[B_3O_6F]$ 三元环上[图 4(a)]。 $[B_4O_8F]$ 基团在 bc 面延伸形成 $[B_4O_6F]$ 层, 其 $[B_4O_6F]$ 层中所有的 $[BO_3]$ 单元几乎以相同的方向排列, 末端 O 原子的悬挂键被 $[BO_3F]$ 基团消除, 沿 a 轴方向观察, 具有 18 圆环的通道[图 4(b)]。 $[B_4O_6F]$ 层沿 a 轴方向堆叠, NH_4^+ 离子位于层间通过氢键构成最终的三维框架[图 4(c)]。从结构上看 ABF 具有类 KBBF 结构, 与 KBBF 相比, 层间距从 KBBF 的 6.25 Å 减小到 ABF 的 3.81 Å, ABF 的层间结合能(每层 $0.176 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$)明显高于 KBBF(每层 $0.0314 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$), 这表明其层状生长习性有望得到改善。图 4(c) 为生长获得的块状 ABF 晶体。此外, ABF 中 $[BO_3]$ NLO 活性单元的密度约为 KBBF 的 2.3 倍。根据阴离子基团理论^[27-29], 这种结构特征有利于获得大的光学各向异性 and 超极化率, 从而产生大的双折射率和高 NLO 系数。对 ABF 晶体进行光学表征获得的 3 个关键性能参数如下^[40]: 1) 深紫外透射光谱表明, ABF 的截止边约为 156 nm, 与 KBBF 的截止边 (147 nm) 相当; 2) 在 1064 nm 和 532 nm 基频波条件下, ABF 的粉末倍频效应分别约为 KDP 的

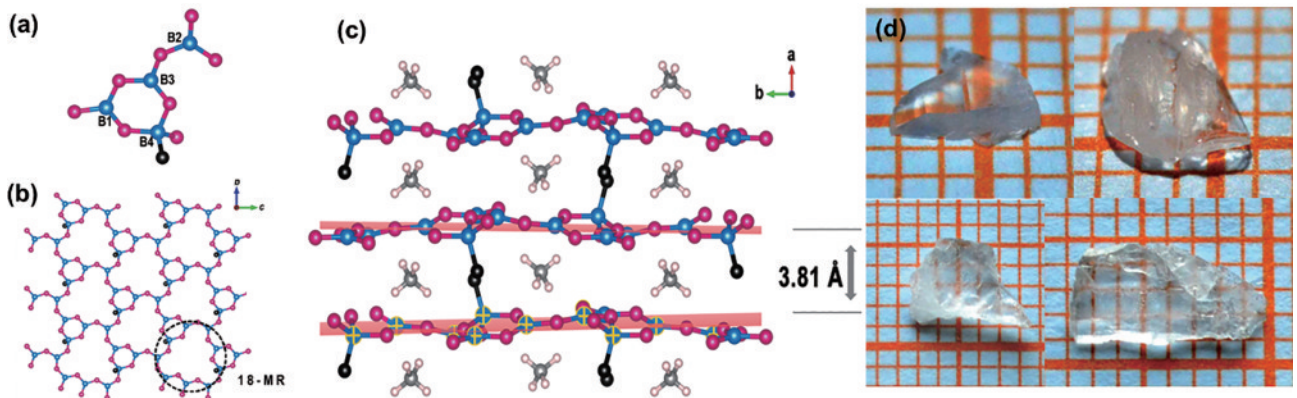


图 4 (a) ABF 晶体结构中的基本构筑单元 $[B_4O_8F]$; (b) 在 bc 面上延伸的 $[B_4O_6F]$ 层; (c) ABF 的晶体结构; (d) 块状 ABF 晶体^[40]

Fig. 4 (a) Fundamental building block $[B_4O_8F]$ of ABF structure; (b) $[B_4O_6F]$ layer extended in the bc plane; (c) crystal structure of ABF; (d) block crystals of ABF^[40]

3 倍、 β -BBO 的一半;3) ABF 的双折射率为 0.1171@1064 nm, 在 XY 平面上的最短 SHG 相位匹配波长可达到深紫外 158 nm, 比 KBBF 的波长(161 nm)还要短。这些研究表明, ABF 晶体是一种综合性能极其优异的深紫外 NLO 晶体。

2.2.2 CsB₄O₆F(CBF) 晶体

继 ABF 晶体之后, 本团队又制备出 CsB₄O₆F(CBF) 晶体^[41]。虽然 CBF 与 ABF 具有相似的分子式, 但二者并非是同构化合物, 结构和性质也完全不同。CBF 的基本结构单元是由 [B₃O₆] 三元环和 [BO₃F] 四面体组成的 [B₄O₆F] 基团, 与 ABF 中的 [B₄O₈F] 基团不同, CBF 的 [B₄O₆F] 基团中 F 原子位于 [BO₃F] 四面体中 [图 5(a)]。在 CBF 晶体结构中, [B₄O₆F] 基团组成 [B₄O₆F] 层, 层内的所有 [BO]₃ 基团均采用有利于非线性光学效应叠加的方式排列 [图 5(b)], [B₄O₆F] 层沿 *a*

轴方向堆叠, 层间通过 Cs⁺ 离子连接 [图 5(c)]。CBF 晶体的层间距约为 3.96 Å, 与 ABF 相当, 均相较于 KBBF 晶体显著减小, 推测其层状生长习性能得到改善。通过对 CBF 多晶粉末的热重分析发现, 该晶体为同成分熔融化合物, 该特性表明可以采用熔体法来生长大尺寸单晶。图 5(d) 为采用熔体法生长的块状 CBF 晶体。基于生长获得的晶体对 CBF 的 3 个关键性质进行了测试, 结果如下: 1) CBF 的截止边约为 155 nm (对应带隙约为 8.0 eV), 与 KBBF 的截止边 (147 nm 和 8.44 eV) 和 ABF 的截止边 (156 nm 和 7.95 eV) 相当; 2) 在 1064 nm 和 532 nm 基频波条件下 CBF 的粉末倍频效应分别约为 KDP 的 1.9 倍, β -BBO 的 0.35, 略弱于 ABF。利用得到的折射率和拟合的色散曲线, 在 XY 平面上得到了最短 SHG 相位匹配波长, 为 171.6 nm, 表明其具有产生深紫外相干光的能力^[41]。

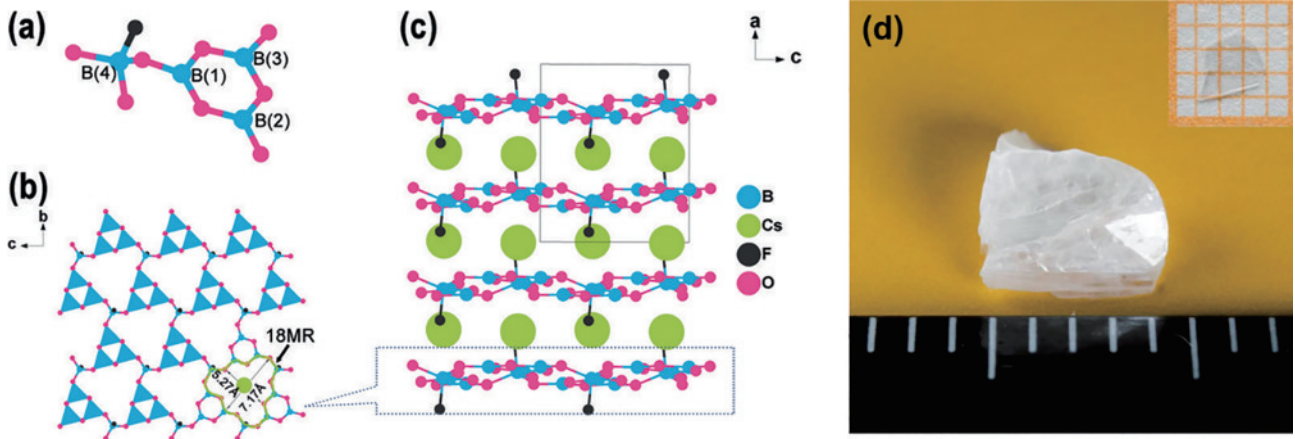


图 5 (a) CBF 晶体的基本构筑单元; (b) 沿 *bc* 面拓展的 [B₄O₆F] 层; (c) CBF 的晶体结构; (d) 从化学计量比熔体中生长的 CBF 晶体, 插图是 CBF 晶片^[41]

Fig. 5 (a) Fundamental building block of CBF; (b) [B₄O₆F] layer extended in the *bc* plane; (c) crystal structure of CBF; (d) CBF crystal grown from its stoichiometric melt, inset is the crystal plate of CBF^[41]

通过阳离子调控, 本团队先后合成了碱金属氟硼酸盐家族的新成员 NaB₄O₆F^[42]、RbB₄O₆F^[43]、CsKB₈O₁₂F₂^[43] 和 CsRbB₈O₁₂F₂^[43]。该族化合物的化学式可以简写为 AB₄O₆F (A = NH₄, Na, Rb, Cs, K/Cs, Rb/Cs)。有趣的是, 这些氟硼酸盐具有相似但并不相同的 [B₄O₆F] 层状结构, 并结晶成不同的非中心对称空间群, 如 NaB₄O₆F 结晶于单斜晶系 C2 空间群, ABF^[40]、RbB₄O₆F 和 CBF^[41] 结晶于正交晶系 Pna2₁ 空间群, CsKB₈O₁₂F₂ 结晶于三方晶系 P321 空间群, 而 CsRbB₈O₁₂F₂ 结晶于六方晶系 P62c 空间群。AB₄O₆F 族晶体整体结构的差异可归因于 [B₄O₆F] 基本构筑单元中 A 位阳离子的位置和 F 原子的连接类型, 结构上的这些差异也使得它们的性能参数不同。AB₄O₆F 系列化合物都表现出较大的 SHG 响应 (0.9~3.0×KDP@1064 nm)、较大的双折射率 (0.098~0.12@1064 nm)、深紫外截止边 (<180 nm), 以及较短的 SHG 相位匹配波长 (158~172 nm)^[40-43]。与 KBBF 相比, 层间

距从 KBBF 的 6.25 Å 减小到 AB₄O₆F 系列的 3.81~3.96 Å; 其层间结合能 (0.16~0.193 eVÅ⁻²) 明显高于 KBBF (0.0314 eVÅ⁻²), 这也表明 AB₄O₆F 族晶体层间作用力增强, 有助于改善晶体的层状生长习性。这些特性清楚地表明, AB₄O₆F 族晶体是有潜力的深紫外非线性光学晶体。

2.3 四氟硼酸胍晶体 C(NH₂)₃BF₄(GFB)

C(NH₂)₃BF₄(GFB) 晶体结晶于三方晶系 R3m 空间群, 其晶体结构由平面 π 共轭的 [C(NH₂)₃]⁺ 阳离子在 (001) 平面上延伸, 与四面体 [BF₄]⁻ 阴离子相互隔开, 如图 6(a) 所示^[44], 阴阳离子通过氢键互相连接形成二维的层, 层与层之间通过阴离子基团连接。本团队采用水溶液法生长出高质量大尺寸 GFB 单晶 [图 6(b)], 并发现该晶体可以实现对晶体材料透过范围 (193~2450 nm) 内任意波长的相位匹配, 即全波段相位匹配晶体^[44]。基于相位匹配器件已经实现最短为 193.2 nm 的深紫外可调谐激光输出, 该材料 193.2 nm

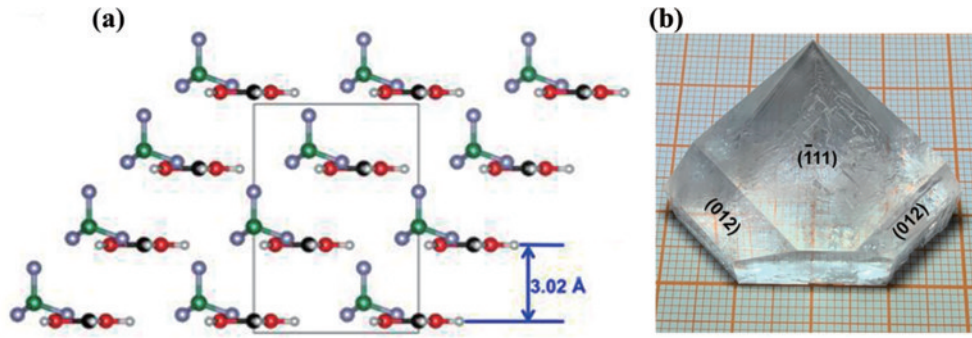


图 6 (a)GFB 的晶体结构;(b)采用水溶液法生长的单晶^[44]
Fig. 6 (a) Crystal structure of GFB; (b) single crystal via solution method^[44]

处晶体透过率 $<0.02\%$,依然可以实现倍频激光输出,验证了该晶体全波段相位匹配特性,使该晶体成为目前首例且唯一一例实现了全波段双折射相位匹配的紫外/深紫外倍频晶体材料。通过第一性原理计算揭示了全波段相位匹配晶体的物理机制,从折射率的微观表达及双折射色散曲线、折射率色散曲线和相位匹配等光学条件等角度出发,给出两种独立的全波段相位匹配晶体的评价参数^[44]。GFB 晶体能够采用水溶液法生长大尺寸晶体,且具有优异的非线性光学性能,例如:其紫外截止边达到深紫外 ~ 193 nm,有效倍频系数大($d_{\text{eff}}=1.42$ pm/V),相位匹配波长达深紫外 ~ 193 nm,抗激光损伤阈值高($> \text{BBO}@ 266/532$ nm, 8 ns, 10 Hz)等。因此可以利用该晶体实现 1064 nm 激光的二、三、四、五倍频输出,是具有应用前景的非线性光学晶体材料,有望用于 266 nm 激光器以及大科学工程的高功率激光系统中^[44]。

2.4 硼磷酸盐晶体 $\text{Cs}_3[(\text{BOP})_2(\text{B}_3\text{O}_7)_3]$

硼磷酸盐 $\text{Cs}_3[(\text{BOP})_2(\text{B}_3\text{O}_7)_3]$ (CBPO)^[45] 结晶于 R3 空间群,其阴离子基团由 $[\text{B}_3\text{O}_7]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 基团所构成。 $[\text{B}_3\text{O}_7]$ 基团采用全平行排列的方式沿 ab 面拓展,其端基氧原子与 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 形成二维层 $[(\text{B}_3\text{O}_7)_3(\text{BO}_4)_2(\text{PO}_4)]$ 。值得注意的是,从结构角度

看 CBPO 具有商业化 β -BBO、LBO 和 KBBF 的所有结构优点,例如:CBPO 晶体结构中具有与 LBO 相同的 $[\text{B}_3\text{O}_7]$ 结构基团,其 $[\text{B}_3\text{O}_7]$ 基团呈现共面排列,这与 β -BBO 相似,这将使 CBPO 呈现较大的 SHG 效应和适中的双折射率;在 CBPO 的晶体结构中, $[\text{B}_3\text{O}_7]$ 基团的悬挂键被 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 消除形成了类 KBBF 的 $[(\text{B}_3\text{O}_7)_3(\text{BO}_4)_2(\text{PO}_4)]$ 层,这使 CBPO 的吸收边蓝移到深紫外波段。 $[(\text{B}_3\text{O}_7)_3(\text{BO}_4)_2(\text{PO}_4)]$ 层沿 c 轴的方向堆叠并通过 B—O—P 键连接形成三维框架,层间距为 3.99 \AA [图 7(a)]。这种结构特征使 CBPO 集 LBO、 β -BBO 和 KBBF 的最佳结构属性于一身,从而展现优异的非线性光学性能,同时三维结构框架使 CBPO 有望克服 KBBF 的层状生长习性获得块状单晶。采用高温熔体法生长出尺寸达到 $20 \text{ mm} \times 17 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的晶体 [图 7(b)]^[45]。光学性能测试表明,CBPO 晶体具有大的非线性光学系数($d_{11}=-1.61$ pm/V),深紫外截止边达到 165 nm,同时其具有较大的双折射率($0.070@1064$ nm),能够使其 I 类-SHG 的相位匹配波长达到深紫外波段(199 nm)。根据实验测试的折射率拟合色散方程,推测出了 CBPO 的最短相位匹配波长和相位匹配角,其 I 型 SHG 的相位匹配波长为 199 nm。当基频光为 398 nm 时输出了 199 nm 的深紫外激光^[45]。

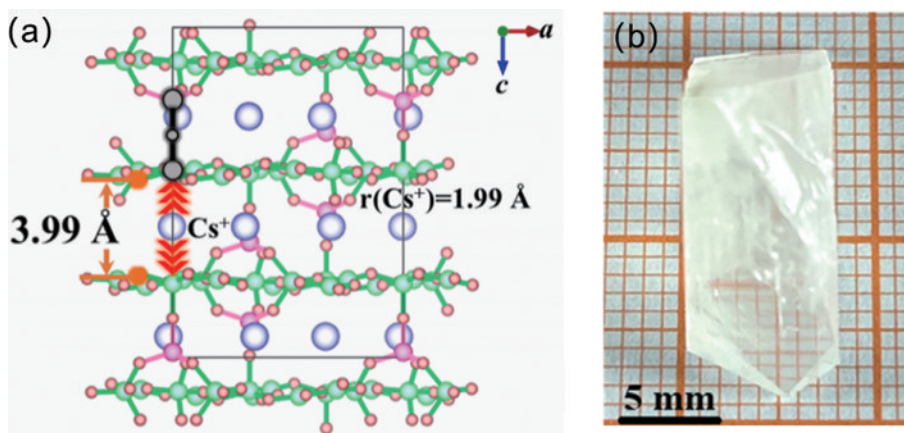


图 7 (a)CBPO 的晶体结构;(b)熔体法生长的 CBPO 晶体^[45]
Fig. 7 (a) Crystal structure of CBPO; (b) CBPO crystal grown by melt method^[45]

2.5 碳酸盐氟化物晶体 KSrCO_3F

与硼酸盐中的 $[\text{BO}_3]$ 基团类似,具有平面三角形 π 共轭构型的 $[\text{CO}_3]$ 基团也是设计深紫外非线性光学晶体的活性单元,基于该思路,合成了一系列碳酸盐紫外/深紫外 NLO 候选材料^[46-48]。Zou 等^[49]研究了碳酸盐氟化物 ABCO_3F ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{B}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 的非线性光学性质,为在碳酸盐体系探索紫外/深紫外非线性光学材料开辟了新思路。 ABCO_3F 系列化合物的晶体结构由 $[\text{AF}]$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 和 $[\text{B}(\text{CO}_3)]$ ($\text{B}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 层交替堆叠而成, $[\text{CO}_3]$ 基团呈共面排列,由于 B 位阳离子的配位环境不同, $[\text{CO}_3]$ 基团的取向各不相同。对于 ABCO_3F ($\text{A}, \text{B}=\text{K}, \text{Sr}$; $\text{A}, \text{B}=\text{Rb}, \text{Sr}$; $\text{A}, \text{B}=\text{K}, \text{Ca}$), 其 B 位阳离子为八配位的 $[\text{BO}_6\text{F}_2]$ 基团[图 8(a)], 这使得该系列中所有的 $[\text{CO}_3]$ 单元在 ab 平面上平行排列,对宏观的 SHG 效应贡献最大 ($3.33\sim 3.61\times \text{KDP}@1064 \text{ nm}$)。而在 ABCO_3F ($\text{A}, \text{B}=\text{Rb}, \text{Ca}$; $\text{A}, \text{B}=\text{Cs}, \text{Ca}$) 系列中, B 位阳离子为 7 配位的 $[\text{BO}_5\text{F}_2]$ 基团[图 8(b)], 这使得 3 个 $[\text{CO}_3]$ 单元中有三分之一与其他单元平行排列,使 SHG 效应减弱到约 $1.11\times \text{KDP}@1064 \text{ nm}$ 。该系列化合物的紫外截止边均在 200 nm 以下^[49]。林哲帅团队^[50]采用密度泛函方法研究了 ABCO_3F 族的电子结构和光学性质。它们的双

折射率在 $0.102\sim 0.116 @1064 \text{ nm}$ 之间,最短的 SHG 相位匹配波长都低于或非常接近 200 nm。Zhang 等^[51]通过顶部籽晶法生长出了 KSrCO_3F 的大尺寸单晶(图 9)并进行了光学性质表征。结果表明, KSrCO_3F 的深紫外截止边可达到 195 nm、双折射率为 $0.1117@532 \text{ nm}$, 其非线性光学系数大 ($d_{22}=0.5 \text{ pm/V}$), 激光损伤阈值高 (700 MW/cm^2 , 6 ns, 15 Hz), 最短相位匹配波长为 200 nm^[51]。这些结果与上述理论预测一致,表明碳酸盐中 $[\text{CO}_3]$ 基团是其非线性光学效应的主要来源。该体系的最短相位匹配波长非常接近 200 nm, 为突破“200 nm 壁垒”, 将 B 位阳离子替换为 Be/Al, 有望在保留较大的双折射率和非线性光学效应的同时有效增大带隙, 从而获得具有更短相位匹配波长的材料^[52]。Kang 等^[52]通过第一性原理计算方法对具有最短相位匹配波长的碳酸盐氟化物进行了理论预测, 设计出 KBeCO_3F 和 $\text{RbAlCO}_3\text{F}_2$ 。这两种化合物都具有非常大的带隙, 分别为 7.61 eV 和 8.21 eV (对应深紫外截止边分别为 164 nm 和 152 nm), 以及大的双折射率 (0.0998 和 $0.1297@400 \text{ nm}$), 其最短相位匹配波长可到深紫外区域 (164 nm 和 152 nm)。该研究也为在碳酸盐氟化物体系探索深紫外非线性光学材料提供了思路。

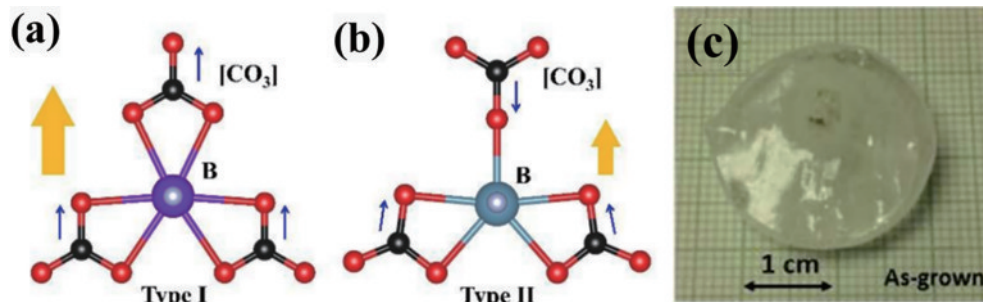


图 8 (a) KSrCO_3F 、 RbSrCO_3F 和 KCaCO_3F 的 I 型构型 $[\text{CO}_3]$ 基团的排列; (b) RbCaCO_3F 和 CsCaCO_3F 中 II 型构型 $[\text{CO}_3]$ 基团的排列; (c) 采用助熔剂法生长的 KSrCO_3F 晶体^[49,51]

Fig. 8 (a) The alignments of the $[\text{CO}_3]$ groups in type I configuration of KSrCO_3F , RbSrCO_3F and KCaCO_3F ; (b) the alignments of the $[\text{CO}_3]$ groups in type II configuration in RbCaCO_3F and CsCaCO_3F ; (c) KSrCO_3F crystal grown from flux^[49,51]

3 总结与展望

激光是 20 世纪与计算机、原子能和半导体齐名的 4 项重要发明之一, 它的问世使激光科学迎来变革性革命, 更有 10 余项诺贝尔奖与其密切相关。与紫外、近红外等波段激光技术的发展相比较, 波长短于 200 nm 的深紫外激光的发展相对落后, 尤其是基于非线性光学频率变换过程的深紫外激光的产生和应用依然处于起步阶段。纵观领域发展, 全球实际应用的深紫外非线性光学晶体只有基于棱镜耦合技术的 KBBF 晶体。基于 KBBF 晶体我国成功研制出系列深紫外固态激光源前沿装备, 我国也是迄今为止世界上唯一掌握精密化、实用化深紫外全固态激光技术的国家, 奠定了我国在深紫外非线性光学晶体材料领域和全固态深

紫外技术领域的国际领先地位。然而, 随着科技的发展, 深紫外激光技术在激光光刻、半导体芯片缺陷检测、高端科研装备等领域的发展迫切需要探索综合性能优异的新型深紫外非线性光学晶体。多年来国内外科研工作者一直致力于研发高性能可实用化深紫外非线性光学晶体, 取得了一系列重要进展, 但是同时也面临诸多挑战。在此展望部分就前文所述深紫外非线性光学晶体材料的发展现状列举可助力加速深紫外非线性光学晶体材料实用化研究的若干问题和观点:

1) KBBF 晶体取得的长足发展在一定程度上得益于高品质 KBBF 晶体稳定生长技术及其器件加工工艺的不断完善。因此, KBBF 晶体是否可以突破现有晶体尺寸, 尤其是沿 c 方向厚度的增加, 一直是该领域关注的焦点和难点。其次, KBBF 晶体理论最短匹配

波段可达 161 nm,但目前实验输出的最短激光仍未突破 165 nm,实验是否可以无限逼近理论最短匹配波长亦是一个关注点。最后,目前基于 KBBF 晶体研制的系列深紫外固态激光源前沿装备光源波长主要是 177.3 nm,若突破基于 165 nm 前沿装备的研制,可为物理、化学、材料、信息等交叉学科科学研究带来新机会。

2) 近年来,深紫外非线性光学晶体的材料体系不断拓展,在氟化硼酸盐体系中发现的 ABF 等晶体具有优异的深紫外非线性光学性能。相较于传统硼酸盐体系,氟化硼酸盐晶体的生长过程更为复杂,其大尺寸晶体生长技术是未来亟待突破的关键问题。同时,更多氟化硼酸盐及相关体系深紫外非线性光学晶体的发现也为该体系晶体生长的突破提供更多经验和案例。以 ABF 晶体生长为例,晶体生长过程涉及固、液、气三相复杂体系,针对此开发晶体生长设备、技术方法等势在必行。

3) 近年来,人工智能在材料设计和发展方面取得了快速发展,通过机器学习和深度学习,人工智能可以帮助材料学家预测新材料的结构、性能和及其相互作用,从而在材料设计和发现方面提供快速和精确的结果。对于深紫外非线性光学晶体的研发,借助人工智能手段或可加速其研发进程。预测稳定的晶体结构是基于人工智能设计高性能材料的重要环节,因此亟待开发适用的预测软件和机器学习模型。此外,人工智能是否可加速复杂体系深紫外非线性光学晶体生长也是值得关注的问题。

参 考 文 献

- [1] Hecht J. Short history of laser development[J]. *Optical Engineering*, 2010, 49(9): 091002.
- [2] Luo Q, Bo F, Kong Y F, et al. Advances in lithium niobate thin-film lasers and amplifiers: a review[J]. *Advanced Photonics*, 2023, 5(3): 034002.
- [3] Dai F, Tian Q Q, Huang S Y, et al. Photon pair generation in lithium niobate waveguide periodically poled by femtosecond laser[J]. *Chinese Optics Letters*, 2023, 21(4): 042701.
- [4] Yang G, Shi H S, Yao Y, et al. Long-term frequency-stabilized optical frequency comb based on a turnkey Ti:sapphire mode-locked laser[J]. *Chinese Optics Letters*, 2021, 19(12): 121405.
- [5] Xu Z Y, Zhang S J, Zhou X J, et al. Advances in deep ultraviolet laser based high-resolution photoemission spectroscopy[J]. *Frontiers of Information Technology & Electronic Engineering*, 2019, 20(7): 885-913.
- [6] Couprie M E. New generation of light sources: present and future[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2014, 196: 3-13.
- [7] Huang C M, Zhang F F, Pan S L. Inorganic nonlinear optical materials[M]//Reedijk J, Poepelmeier K R. *Comprehensive inorganic chemistry III*. Amsterdam: Elsevier, 2023: 3-44.
- [8] Halasyamani P S, Rondinelli J M. The must-have and nice-to-have experimental and computational requirements for functional frequency doubling deep-UV crystals[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2972.
- [9] Cheng B L, Li Z J, Chu Y, et al. $(\text{NH}_4)_3\text{B}_{11}\text{PO}_{19}\text{F}_3$: a deep-UV nonlinear optical crystal with unique $[\text{B}_5\text{PO}_{10}\text{F}]_\infty$ layers[J]. *National Science Review*, 2022, 9(8): nwac110.
- [10] Li Z J, Jin W Q, Zhang F F, et al. Exploring short-wavelength phase-matching nonlinear optical crystals by employing $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ as the template[J]. *ACS Central Science*, 2022, 8(11): 1557-1564.
- [11] Chen C T, Wu B C, Jiang A D, et al. A new-type ultraviolet SHG crystal: $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [J]. *Science in China, Series B-Chemistry, Biological, Agricultural, Medical & Earth Sciences*, 1985, 28(3): 235-243.
- [12] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, et al. New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 [J]. *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics*, 1989, 6(4): 616-621.
- [13] 陈创天, 许祖彦. KBBF 晶体的棱镜耦合技术和深紫外谐波输出[J]. *人工晶体学报*, 2002, 31(3): 224-227.
- [14] Chen C T, Xu Z Y. Prism coupling technique and deep-UV harmonic output of KBBF crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2002, 31(3): 224-227.
- [15] Chen C T, Sasaki T, Li R K, et al. Nonlinear optical borate crystals: principals and applications[M]. Weinheim: Wiley, 2012.
- [16] Sasaki T, Mori Y, Yoshimura M, et al. Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2000, 30(1/2): 1-54.
- [17] Mutailipu M, Zhang M, Wu H P, et al. $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ polymorphs with reversible phase transition and high performances as ultraviolet nonlinear optical materials[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3089.
- [18] Kong F, Huang S P, Sun Z M, et al. $\text{Se}_2(\text{B}_2\text{O}_7)$: a new type of second-order NLO material[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24): 7750-7751.
- [19] Mutailipu M, Yang Z H, Pan S L. Toward the enhancement of critical performance for deep-ultraviolet frequency-doubling crystals utilizing covalent tetrahedra [J]. *Accounts of Materials Research*, 2021, 2(4): 282-291.
- [20] Mutailipu M, Pan S L. Emergent deep-ultraviolet nonlinear optical candidates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(46): 20302-20317.
- [21] Mutailipu M, Zhang M, Yang Z H, et al. Targeting the next generation of deep-ultraviolet nonlinear optical materials: expanding from borates to borate fluorides to fluorooxoborates[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(3): 791-801.
- [22] Li H, Min J M, Yang Z H, et al. Prediction of novel van der Waals boron oxides with superior deep-ultraviolet nonlinear optical performance[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(19): 10791-10797.
- [23] Yang Z H, Lei B H, Zhang W Y, et al. Module-analysis-assisted design of deep ultraviolet fluorooxoborates with extremely large gap and high structural stability[J].

- Chemistry of Materials, 2019, 31(8): 2807-2813.
- [23] Huang W Q, Zhao S G, Luo J H. Recent development of non- π -conjugated deep ultraviolet nonlinear optical materials[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(1): 5-28.
- [24] Kang L, Lin Z S. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals: concept development and materials discovery[J]. Light: Science & Applications, 2022, 11: 201.
- [25] Kang L, Liang F, Lin Z S, et al. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals by design: a computer-aided modeling blueprint from first principles[J]. Science China Materials, 2020, 63(8): 1597-1612.
- [26] Wu B C, Tang D Y, Ye N, et al. Linear and nonlinear optical properties of the $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) crystal[J]. Optical Materials, 1996, 5(1/2): 105-109.
- [27] 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[J]. International Reviews in Physical Chemistry, 1989, 8(1): 65-91.
- [28] Chen C T, Liu G Z. Recent advances in nonlinear optical and electro-optical materials[J]. Annual Review of Materials Science, 1986, 16: 203-243.
- [29] Li R K. On the anionic group approximation to the borate nonlinear optical materials[J]. Crystals, 2017, 7(2): 50.
- [30] Chen C T, Wang G L, Wang X Y, et al. Deep-UV nonlinear optical crystal $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$: discovery, growth, optical properties and applications[J]. Applied Physics B, 2009, 97(1): 9-25.
- [31] 王晓洋, 刘丽娟. 氟硼铍酸钾晶体及深紫外全固态激光[J]. 量子电子学报, 2021, 38(2): 131-147, 130.
Wang X Y, Liu L J. $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal and all-solid-state deep ultraviolet laser[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2021, 38(2): 131-147, 130.
- [32] Togashi T, Kanai T, Sekikawa T, et al. Generation of vacuum-ultraviolet light by an optically contacted, prism-coupled $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal[J]. Optics Letters, 2003, 28(4): 254-256.
- [33] Xu B, Liu L J, Wang X Y, et al. Generation of high power 200 mW laser radiation at 177.3 nm in $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal[J]. Applied Physics B, 2015, 121(4): 489-494.
- [34] Dai S B, Chen M, Zhang S J, et al. 2.14 mW deep-ultraviolet laser at 165 nm by eighth-harmonic generation of a 1319 nm Nd: YAG laser in KBBF[J]. Laser Physics Letters, 2016, 13(3): 035401.
- [35] Chen C T, Luo S Y, Wang X Y, et al. Deep UV nonlinear optical crystal: $\text{RbBe}_2(\text{BO}_3)_2\text{F}_2$ [J]. Journal of the Optical Society of America B, 2009, 26(8): 1519-1525.
- [36] Zhang X, Wang Z M, Luo S Y, et al. Widely tunable fourth harmonic generation of a Ti: sapphire laser based on RBBF crystal[J]. Applied Physics B, 2011, 102(4): 825-830.
- [37] Wu H X, Wang G L, Wang X Y, et al. Sellmeier equations and phase-matching characteristics of the nonlinear optical crystal $\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ [J]. Applied Optics, 2009, 48(21): 4118-4123.
- [38] Kang L, Luo S Y, Peng G, et al. First-principles design of a deep-ultraviolet nonlinear-optical crystal from $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ to $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ [J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(22): 10533-10535.
- [39] Peng G, Ye N, Lin Z S, et al. $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ and $\gamma\text{-Be}_2\text{BO}_3\text{F}$: overcoming the layering habit in $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ for the next-generation deep-ultraviolet nonlinear optical materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(29): 8968-8972.
- [40] Shi G Q, Wang Y, Zhang F F, et al. Finding the next deep-ultraviolet nonlinear optical material: $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(31): 10645-10648.
- [41] Wang X F, Wang Y, Zhang B B, et al. $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$: a congruent-melting deep-ultraviolet nonlinear optical material by combining superior functional units[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(45): 14119-14123.
- [42] Zhang Z Z, Wang Y, Zhang B B, et al. Polar fluorooxoborate, $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$: a promising material for ionic conduction and nonlinear optics[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(22): 6577-6581.
- [43] Wang Y, Zhang B B, Yang Z H, et al. Cation-tuned synthesis of fluorooxoborates: towards optimal deep-ultraviolet nonlinear optical materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(8): 2150-2154.
- [44] Mutailipu M, Han J, Li Z, et al. Achieving the full-wavelength phase-matching for efficient nonlinear optical frequency conversion in $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{BF}_4$ [J]. Nature Photonics, 2023, 17: 694-701.
- [45] Liu H N, Wu H P, Hu Z G, et al. $\text{Cs}_3[(\text{BOP})_2(\text{B}_3\text{O}_7)_3]$: a deep-ultraviolet nonlinear optical crystal designed by optimizing matching of cation and anion groups[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(23): 12691-12700.
- [46] Chen X L, He M, Xu Y P, et al. $\text{KCaF}(\text{CO}_3)$ from X-ray powder data[J]. Acta Crystallographica Section E, 2004, 60(4): i50-i51.
- [47] Ben Ali A, Maisonneuve V, Smiri L S, et al. Synthesis and crystal structure of $\text{BaZn}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$; revision of the structure of $\text{BaMn}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$ [J]. Solid State Sciences, 2002, 4(7): 891-894.
- [48] Sun Y P, Huang Q Z, Wu L, et al. A neutron powder investigation of the structure of KCaCO_3F at various temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 417(1/2): 13-17.
- [49] Zou G H, Ye N, Huang L, et al. Alkaline-alkaline earth fluoride carbonate crystals ABCO_3F ($\text{A}=\text{K, Rb, Cs}$; $\text{B}=\text{Ca, Sr, Ba}$) as nonlinear optical materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(49): 20001-20007.
- [50] 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]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(48): 25684-25692.
- [51] Zhang W, Halasyamani P S. Crystal growth and optical properties of a UV nonlinear optical material KSrCO_3F [J]. CrystEngComm, 2017, 19(32): 4742-4748.
- [52] Kang L, Lin Z S, Qin J G, et al. Two novel nonlinear optical carbonates in the deep-ultraviolet region: KBeCO_3F and $\text{RbAlCO}_3\text{F}_2$ [J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1366.