基于多晶粉末透射谱的单晶红外介电性能测定

王振友^{1,2},吴海信^{1,2}*,毛明生^{1,2},倪友保^{1,2},黄昌保^{1,2},姜鹏飞¹,韩卫民¹

¹中国科学院合肥物质科学研究院安徽省光子器件与材料重点实验室,安徽 合肥 230031; ²中国科学院合肥物质科学研究院所先进激光技术安徽省实验室,安徽 合肥 230031

摘要 粉末压片与晶体测试结果存在较大差异,表现为粉末压片无法测出预期的晶体红外透过光谱,且其在晶体 的红外截止波段会出现异常透过峰。从原理上分析了上述现象,并通过简化晶体红外介电性能的理论模型,提出 了一种基于多晶粉末透射谱测定晶体红外介电性能的方法。用该方法对 AgGaS₂、ZnGeP₂ 晶体的红外介电性能 (如红外截止波长、长光学声子横模频率)进行了测定,结果与直接测量单晶基本一致。本研究对探索新型红外功 能晶体材料具有重要意义。

关键词 材料;介电性能;振子模型;非线性拟合;截止波长中图分类号 O436 文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.2426001

Infrared Dielectric Properties Determination of Single Crystal Based on Transmission Spectrum of Polycrystalline Powder

Wang Zhenyou^{1,2}, Wu Haixin^{1,2*}, Mao Mingsheng^{1,2}, Ni Youbao^{1,2}, Huang Changbao^{1,2}, Jiang Pengfei¹, Han Weimin¹

¹Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China; ²Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei Institutes of Physical Science,

Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract There is much difference between the measurement results of polycrystalline powder pellets and single crystals. The infrared transmission spectra of single crystals can't be obtained from the powder pellets and there is an abnormal transmission peak in the infrared cut-off band on the spectra of polycrystalline powder pellets. The above phenomena are analyzed in principle. In this work, by simplifying the theoretical model of infrared dielectric properties of crystals, a method for measuring infrared dielectric properties of crystals based on transmission spectra of polycrystalline powder pellets is proposed. The infrared dielectric properties of AgGaS₂ and ZnGeP₂ crystals, such as infrared cut-off wavelength and long optical phonon transverse mode frequency, have been measured by this method. The results are in good agreement with those of single crystals. This study is of great value for screening high-quality materials in the exploration of new infrared functional crystals.

Key words materials; dielectric properties; oscillator model; nonlinear fitting; cutoff wavelength OCIS codes 160.4670; 260.3060

1 引 言

 $3\sim5 \ \mu m \ x 8\sim14 \ \mu m \ z b 2 B 两个重要的大气透$ 过窗口,同时覆盖了多种分子,如 CO₂ xNO x H₂S 的特征吸收谱^[1-3],探索该波段的新型功能晶体材料(如非线性晶体 x 光学元件 x 窗口材料)是目前国内外 红外波段的研究热点^[4-9]。

晶体的红外截止波长(介电性能之一)直接决定 了材料的适用波段,是探索新型红外功能晶体的重 要指标。晶体的红外光学性能可通过直接测定单晶 获得,但对新型材料的探索,制备一定尺寸高品质的 单晶比较困难,需要投入大量的时间和精力。采用 多晶预测单晶的红外介电性能,可避免生长单晶,降

收稿日期: 2020-05-29; 修回日期: 2020-07-31; 录用日期: 2020-09-10

基金项目:装备共用技术项目

^{*} E-mail: hxwu@aiofm.ac.cn

低研发难度、提高研发效率,对新型红外功能晶体的 探索具有重要意义。

热压法制备的多晶压片,可用于测定单晶的红 外光学性能,如热压技术制备的 ZnSe、ZnS、CdSe 等 多晶压片的红外透过光谱与单晶基本一致^[10],但热 压设备要求高、工艺复杂、制备周期长。粉末压片法 制备的样品也可用于测定材料的透过光谱,但直接 压制粉末样品同样存在一些困难,如常规粉末压片 机很难将莫氏硬度高(大于 4)的多晶压制成均匀致 密的压片;且红外晶体的折射率较高导致制备的压 片透过率极低,很难测出透过光谱。

将待测材料掺入合适基质中再进行压片,可解 决直接压片时出现的问题。KBr、NaCl等材料具有 硬度低、红外透光性好的特点,常被选作基质材料。 掺杂粉末压片法已成功应用于宝石、药物、纺织品以 及塑料的鉴定中^[11-12]。实验室采用该方法测定了 AgGaS₂(AGS)、ZnGeP₂(ZGP)等红外晶体的光谱, 但测试结果与单晶存在较大差异。一方面,粉末压 片不能得到预期的单晶红外透过光谱;另一方面粉 末压片在晶体红外截止波段出现了异常的透过峰, Luo等^[13]采用该方法测定时也出现过类似的实验 现象。

本文分析了粉末压片的透射光谱与相应单晶 的透射光谱存在差异的原因,探讨了红外截止波 段出现异常透过峰的机理。在此基础上,提出了 一种基于多晶粉末透射谱的单晶红外介电性能测 定方法。利用该方法测定了 AGS、ZGP 晶体的红 外介电性能,并将结果与其他文献的研究结果进 行了对比。

2 粉末压片实验

粉末压片实验待测红外样品为实验室制备的 AGS、ZGP 多晶,基质分别选用光谱纯的 NaCl、 KBr、CsI、AgCl、ZnS 及 AgBr 多晶材料。由于 KBr、NaCl 易潮解,使用前需研细(直径为 75 μm 左 右),并在温度大于 120 ℃的环境下烘4h后,置于 干燥器中备用。制作粉末压片时,取待测样品约 2 mg,压片基质材料约 200 mg(样品与基质材料的 质量比约为 1:100),用玛瑙研钵将多晶料混合研 磨。用 YP-24 粉末压片机将混合粉末压制成厚度 小于 0.5 mm、外观均匀的光学薄片。最后用 Bruker v70 测定压片的透过率,波数测量范围为 $4000~400 \text{ cm}^{-1}$ (波长范围为 2.5~25 μm)。

3 结果分析与性能拟合

3.1 实验结果分析

图 1 为掺杂 ZGP 粉末的 KBr 压片和 ZGP 单晶 的透过光谱,可以发现,掺杂 ZGP 粉末的 KBr 压片 透过光谱未出现 ZGP 单晶在 8~12 µm 波段的透过 光谱特征,且压片的透过率随波长的增大而增加,在 红外截止波段(24 µm)附近出现了一个明显的透过 峰。用 NaCl、AgCl 等多晶作为压片基质材料时,也 存在这样的透过峰。掺杂 AGS 粉末的实验结果与 ZGP 粉末相同,这与预期结果存在较大差异。





从几何光学角度来看,掺杂 ZGP 粉末的 KBr 压 片透过光谱未出现单晶透过光谱特性的原因是测试 波段内待测红外晶体的折射率(3.1)比压片基质材料 (1.5)高。当光从基质材料(光疏介质)入射到待测材 料(光密介质)时,大部分光被反射,且在传输过程中 经多次反射,透过待测样品并被吸收的光线比例极 低,因此,看不到待测红外材料的光谱特征。图 1 中 掺杂 ZGP 粉末的 KBr 压片在波长大于 12 μm 时仍然 透光,这也表明光线并未被待测样品吸收。

米散射区域的尺度 D/λ 在 1~50 范围内,其 中,D 为颗粒直径,λ 为光线的波长。多晶粉末的颗 直径约为 75 μm,测量的红外波长范围为 2.5~ 25 μm,刚好处于米散射区域,且散射强度与波长的 平方成反比。因此出现波长增加,透过率增大的实 验现象,文献[13]中的实验也出现了该现象。

用经典振子模型能解释异常透过峰现象^[15],极 性晶体在交变光电场的作用下,晶格振动可简化为 正负离子振动,可表示为

$$\frac{\mathrm{d}x^2}{\mathrm{d}t^2} + \gamma \,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \omega_{\mathrm{TO}}^2 x = \frac{q}{\mu} E(t)\,,\qquad(1)$$

式中,t 为时间,x 为晶体单胞中正负离子的相对位 移, ω_{TO} 为布里渊区中心处的长光学声子横模频率, q 为离子的有效电荷, μ 为离子的有效质量, γ 为晶 格振动的阻尼因子,E(t) 为外部时变光电场。由 (1)式得到晶体的复介电函数为

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty} + (\boldsymbol{\varepsilon}_{s} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}) \frac{\boldsymbol{\omega}_{TO}^{2}}{\boldsymbol{\omega}_{TO}^{2} - \boldsymbol{\omega}^{2} - \mathrm{i}\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{\omega}}, \quad (2)$$

式中,第一项 ϵ_{∞} 为高频介电常数,对应频率高于 ω_{TO} 、低于电子振动频率的介电常数;第二项为洛伦 兹单振子项,表示声子振动, ϵ_{∞} 为静态介电常数,即 外加交变光电场频率 ω 为 0 时的介电常数。

当晶格振动的阻尼因子 γ 较小时,介电函数与 折射率 n 的关系为

$$\eta^2 = \varepsilon(\omega)_{\circ} \tag{3}$$

由(2)式可知,当频率由高频逐渐接近本征振动 频率 ω_{TO}时,介电函数逐渐减小。由(3)式可知,折 射率的平方与介电函数呈正比,当待测材料折射率 减小至压片基质材料的折射率时(粉末压片中不存 在掺杂介质),光线散射会大幅降低,从而出现透过 峰现象。这种现象的本质是克里斯坦森效应^[16],文 献[13]中的粉末压片透过率现象也可由该原理 解释。

3.2 红外介电性能拟合

虽然粉末压片法无法直接给出单晶的红外透过 光谱,但可以间接获得晶体的红外介电性能。根据 经典振子模型,通过适当简化红外介电函数形式以 及非线性数值拟合,可分析待测材料的红外介电性 能。根据上述研究思路,对 AGS、ZGP 晶体的红外 介电性能进行测定,并将结果与相应晶体的实际性 能进行对比。

1) AGS 晶体的红外介电性能拟合

实验中的基质材料 NaCl、KBr、CsI、AgCl 以及 ZnS 的折射率源于文献[17]。AGS 粉末压片的透 过峰形态与图 1 基本相同,仅透过峰的峰位(频率) 不同。表 1 为不同基质的透过峰频率及折射率 (20 μm)。

表 1 AGS 粉末压片透过峰的频率及折射率

| Table 1 | Frequencies and | refractive indexes | of the | transmission | peak of | of AGS | powder | pellet |
|---------|-----------------|--------------------|--------|--------------|---------|--------|--------|--------|
| | | | | | | | * | |

| Number | Material | Refractive index (20 μ m) | Frequency $/cm^{-1}$ |
|---------|----------|-------------------------------|----------------------|
| D_1 | NaCl | 1.3822 | 431.7 |
| D_{2} | KBr | 1.4924 | 437.4 |
| D_{3} | CsI | 1.7370 | 456.9 |
| D_{4} | AgCl | 1.9069 | 481.8 |
| D_{5} | ZnS | 1.9230 | 485.0 |

为了更简单、高效地拟合出晶体的红外介电函数,对红外介电函数进行简化。由于晶格振动远离 长光学横模频率 ω_{TO} 时,阻尼因子 γ 较小,对晶体 折射率的影响也较小。因此,在非线性拟合时可忽 略晶格阻尼振动。此时,介电函数表达式中没有虚 数部分,可表示为

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty} + (\boldsymbol{\varepsilon}_{s} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}) \, \frac{\boldsymbol{\omega}_{\mathrm{TO}}^{2}}{\boldsymbol{\omega}_{\mathrm{TO}}^{2} - \boldsymbol{\omega}^{2}} \, \boldsymbol{\circ} \tag{4}$$

Т

根据 LST(Lyddane-Sachs-Teller)关系,得到

$$\frac{\omega_{\rm LO}^2}{\omega_{\rm TO}^2} = \frac{\varepsilon_{\rm s}}{\varepsilon_{\infty}}, \qquad (5)$$

式中,wLO 为布里渊区中心的长光学声子纵模频率。

单晶红外截止波长 $\lambda_{cutoff}(\mu m)$ 与 $\omega_{LO}(cm)$ 的关系为

$$\lambda_{\rm cutoff} = \frac{10^*}{2\omega_{\rm LO}} \,. \tag{6}$$

根据表 1 中的数据,用 Mathmatica7.0 非线性 拟合功能对(4)式进行拟合。将数据分为三组,第一 组采用 $D_1 \sim D_4$ 的数据拟合得到长光学横模频率 ω_{TO} 、高频介电常数 ϵ_{o} 以及静态介电常数 ϵ_{s} 。再结 合(5)式、(6)式分别计算出长光学纵模频率 ω_{LO} 和 红外截止波长 λ_{cutoff} ;第二组采用 $D_1 \sim D_3$ 和 D_5 的 数据(相比第一组,频率间隔增大),第三组采用 $D_1 \sim D_5$ 的数据进行拟合,结果如表 2 所示。最终 拟合的 AGS 晶体红外介电函数可表示为

| | 表 2 AGS 晶体的红外介电性能 | |
|--------|--|----|
| able 2 | Infrared dielectric properties of AGS crysta | al |

| Data | Simulation | | | Experiment | | |
|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| | $\omega_{\rm TO}/{\rm cm}^{-1}$ | $\omega_{ m LO}/ m cm^{-1}$ | $\lambda_{ m cutoff}/\mu{ m m}$ | $\omega_{\rm TO}/{\rm cm}^{-1}$ | $\omega_{ m LO}/ m cm^{-1}$ | $\lambda_{ m cutoff}/\mu{ m m}$ |
| $D_1 - D_4$ | 365.1 | 410.3 | 12.2 | | | |
| $D_1 	extsf{} D_3$, D_5 | 365.0 | 410.3 | 12.2 | 368 | 392 | $13^{[18]}$ |
| $D_1 - D_5$ | 365.1 | 410.4 | 12.2 | | | |

$$\varepsilon(\omega) = 5.7402 + \frac{198047}{365.1^2 - \omega^2}$$
 (7)

由(7)式拟合的介电函数折射率色散曲线如图 2 所示,可以发现,AGS 晶体的 ω_{TO} 为 365.1 cm⁻¹, ω_{LO} 为 410.4 cm⁻¹,红外截止波长为 12.2 μ m,接近单晶 红外截止波长的实验值(13 μ m)^[17]。





2) ZGP 晶体的红外介电性能拟合

掺杂 ZGP 粉末压片的透过峰形态与图 1 基本 相同,仅透过峰的峰位不同,表 3 为不同基质对应的 透过峰频率及折射率(20 μm)。

表 3 ZGP 粉末压片透过峰的频率及折射率

Table 3 Frequencies and refractive indexes of the transmission peak of ZGP powder pellets

| Number | Matorial | Refractive | Frequency /am ⁻¹ | |
|---------|----------|--------------------|-----------------------------|--|
| Number | Wateriai | index (20 μ m) | Frequency / cm | |
| D_{1} | NaCl | 1.3822 | 410.8 | |
| D_{2} | KBr | 1.4924 | 412.7 | |
| D_{3} | CsI | 1.7370 | 414.6 | |
| D_4 | AgCl | 1.9069 | 416.6 | |
| D_{5} | ZnS | 1.9230 | 417.3 | |
| D_{6} | AgBr | 2.1000 | 420.9 | |

根据表 3 中的数据,采用 Mathmatica7.0 非线 性拟合功能对(4)式进行拟合。同样将数据分为三 组,第一组采用 $D_1 \sim D_5$ 的数据进行拟合,拟合结果 不收敛,表中无对应数据;第二组采用 $D_1 \sim D_4$ 和 D_6 的数据(相比第一组,频率间隔增大),第三组采 用 $D_1 \sim D_6$ 的数据。拟合得到长光学横模频率 ω_{TO} 、高频介电常数 ε_{∞} 以及静态介电常数 ε_{s} ,再结 合(5)式、(6)式,计算出长光学纵模频率 ω_{LO} 和红外 截止波长 λ_{cutoff} ,结果如表 4 所示。最终拟合的 ZGP 晶体红外介电函数为

$$\varepsilon(\omega) = 12.1331 + \frac{251122}{380^2 - \omega^2}$$
 (8)

| Cable 4 Infrared dielectric pr | operties of ZGP crystal |
|--------------------------------|-------------------------|
|--------------------------------|-------------------------|

| Data | Simulation | | | Experiment | | |
|---------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| | $\omega_{\rm TO}/{\rm cm}^{-1}$ | $\omega_{ m LO}/ m cm^{-1}$ | $\lambda_{ m cutoff}/\mu{ m m}$ | $\omega_{\rm TO}/{\rm cm}^{-1}$ | $\omega_{ m LO}/ m cm^{-1}$ | $\lambda_{ m cutoff}/\mu{ m m}$ |
| $D_1 - D_5$ | — | _ | _ | | | |
| $D_1 - D_4$, D_5 | 379.3 | 406.4 | 12.3 | 399 | 408 | $12^{[18]}$ |
| $D_{1} - D_{6}$ | 380.0 | 406.3 | 12.3 | | | |

由拟合介电函数绘制出的折射率色散曲线如图 3 所示,可以发现,ZGP 晶体的 ω_{TO} 为 380.0 cm⁻¹、 ω_{LO} 为406.3 cm⁻¹,这与文献[18]的 实验数值接近。计算得到ZGP 晶体的红外截止波





长为 12.3 μm, 接近实际单晶红外截止波长 (12 μm)^[19]。

综上所述,本方法能很好地预测晶体的红外介 电特性。在粉末压片实验方面:1)压片基质不宜选 择折射率较大材料,原因是光线穿过高折射率压片 时,反射率高、透过率低,难以测出透过光谱;2)压片 基质不宜选择硬度过高的材料(本实验中莫氏硬度 不能大于 4),否则很难压制出均匀的薄片;3)粉末 颗粒度不宜过大,通常直径应小于 75 μm,过大则会 超出米散射区,散射率较高。在数据拟合方面:1)拟 合采用的数据组数和频率间隔对拟合结果的影响较 大,AGS 晶体采用四组实验数据就能获得良好拟合 结果,而 ZGP 则需要五组数据且需一定的频率间 隔;2)拟合收敛后,应增加数据再拟合,确保收敛一 致,提高结果可靠性;3)预测未知材料的介电性能 时,应尽可能采用多组数据,以提高最终结果的准确 度。此外,已知掺杂红外晶体介电性能的情况下,利 用本方法也可测定压片基质材料的折射率。如已知 ZGP 晶体的折射率色散特性,根据光谱中透过峰的 位置,可获得 AgCl 的折射率。

4 结 论

基于多晶粉末压片透射谱测定单晶的红外介电 性能,实验结果表明,粉末压片法无法直接给出晶体 的红外透过光谱;且粉末压片透过光谱在红外截止 波段出现了异常透过峰,原因是频率由高频向本征 振动频率降低时,介电常数及折射率会逐渐减小,光 线散射降低。通过简化红外介电函数,并进行非线 性数值拟合,获得了 AGS、ZGP 晶体的红外介电性 能(如 ω_{TO} 、 ω_{LO} 、 λ_{cutoff}),拟合结果与相应单晶的性能 基本一致。本研究为测定晶体材料红外性能提供了 新方法,对新型红外功能晶体的探索具有重要意义。

参考文献

- [1] Li C X, Guo Y W, Li Z, et al. Recent progress on practical new infrared nonlinear optical crystals [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(10): 1799-1813.
 李春霄,郭扬武,李壮,等.新型可实用化红外非线 性光学晶体研究进展[J].人工晶体学报, 2019, 48 (10): 1799-1813.
- [2] Chen D, Liu W Q, Zhang Y J. Tuning characteristic of PPLN based difference-frequency-generation laser system[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(3): 761-766.

陈东,刘文清,张玉钧. PPLN 晶体差频中红外激光 系统调谐特性研究[J].光学学报,2009,29(3): 761-766.

- [3] He C J, Li W L, Wang J M, et al. Growth and optical properties of lithium tantalate single crystals doped with indium and neodymium[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(1): 0116003.
 赫崇君,李伟立,王吉明,等. 钢钕掺杂钽酸锂单晶 的生长及光学性能[J].光学学报, 2018, 38(1): 0116003.
- [4] Xiong Y P, Wu B, Wen C L, et al. Current status of infrared transmission crystal materials[J]. Infrared, 2012, 33(11): 1-7.
 熊远鹏, 吴波, 温翠莲, 等.透红外晶体材料的研究现状[J]. 红外, 2012, 33(11): 1-7.
- [5] An Y, He C J, Deng C G, et al. Polarization effect on optical and dielectric properties of Pr³⁺-doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ferroelectric single crystal [J]. Ceramics International, 2019, 46(4): 4664-4669.

- [6] He C J, An Y, Deng C G, et al. Tunable photoluminescent properties of rare-earth co-doped $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ ceramics by Pr^{3+} concentration[J]. Modern Physics Letters B, 2019, 33(26): 1950323.
- [7] Wang S F, Xu Q, Wang J, et al. Methods for surface defect suppression in fly-cutting fabrication of KDP crystals[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(11): 1116001.
 汪圣飞,许乔,王健,等. KDP 晶体飞切加工表面缺陷的抑制方法[J].光学学报, 2018, 38(11): 1116001.
- [8] Liu R H, Zhao D P, Zhang J K, et al. Preparation and characteristics of middle and far infrared stealth of photonic crystal film [J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(8): 0816001.
 刘瑞煌,赵大鹏,张继魁,等.中远红外隐身光子晶 体薄膜的制备及隐身特性[J].光学学报, 2018, 38 (8): 0816001.
- [9] Xu D G, Li C Z, Wang Y Y, et al. Ring-cavity terahertz parametric oscillator based on MgO:SLN crystals[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(11): 1119001.
 徐德刚,李长昭,王与烨,等.基于 MgO:SLN 晶体

的环形腔太赫兹参量振荡器[J].光学学报,2018, 38(11):1119001.

- [10] Li Y B, Xu Y S. Preparation of polycrystalline ZnS for 8-12 μm long-wave infrared [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2003, 32(5): 508-511.
 李玉斌,徐运生.8~12 μm 长波红外材料 ZnS 多晶 的制备[J].人工晶体学报, 2003, 32(5): 508-511.
- [11] Li J J, Tian L G, Cheng Y F, et al. Routine application of infrared spectrometer in gem identification: comparison with KBr pellet [J]. Infrared, 2008, 29(1): 28-36.
 李建军,田亮光,程佑法,等.红外光谱仪在宝石鉴 定中的常规化应用及须注意的问题:与KBr 压片法 比较[J].红外, 2008, 29(1): 28-36.
- [12] Chen Y, Jiang B, Zeng Y E. Application of infrared spectrum in identification of traditional Chinese Medicine [J]. Journal of Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, 2004, 21 (3): 237-240.

陈亚,江滨,曾元儿.红外光谱在中药鉴别中的应用 [J].广州中医药大学学报,2004,21(3):237-240.

- [13] Luo X Y, Li Z, Guo Y W, et al. Recent progress on new infrared nonlinear optical materials with application prospect [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 270: 674-687.
- [14] Inrad optics. ZGP datasheet [EB/OL]. [2020-05-20]. http://www.inradoptics.com/zgp.
- [15] Fox M, Optical properties of solids [M]. Oxford:

Oxford University Press, 2002: 205.

- [16] Prost R. The influence of the Christiansen effect on I. R. spectra of powders [J]. Clays and Clay Minerals, 1973, 21(5): 363-368.
- [17] Polyanskiy M. Refractive index database[EB/OL].
 [2020-04-10]. https: // www. mendeley. com/

 $catalogue/67336ec8\hbox{--}1c2c\hbox{--}32c2\hbox{--}89ac\hbox{--}1b041b46343a/.$

- [18] Madelung O, Semiconductors: data handbook [M]. 3rd ed. Berlin: Springer, 2004: 340.
- [19] Nikogosian D N. Nonlinear optical crystals: a complete survey [M]. New York: Springer, 2005: 76.