

新颖深紫外二阶非线性光学材料的研究进展*

陆 静¹⁾ 李成颖²⁾ 吴立明²⁾ 陈 玲^{1)†}

(1)北京师范大学化学学院, 能量转换与存储材料北京市重点实验室, 100875, 北京;

2)北京师范大学化学学院, 理论及计算光化学教育部重点实验室, 100875, 北京)

摘要 深紫外非线性光学晶体在光刻、微加工及高分辨光电光谱仪等领域有重要的应用. 本文将深紫外非线性光学材料按其结构基元的几何特点分为 π 共轭体系(硼酸盐、碳酸盐和硝酸盐)和非 π 共轭体系(磷酸盐、硫酸盐和硅酸盐) 2 大类, 并总结和讨论了各类材料的晶体结构、线性 and 二阶非线性光学性能以及设计合成策略. 希望能为探索新一代深紫外非线性光学材料提供有益的帮助.

关键词 深紫外非线性光学晶体; π 共轭基元; 非 π 共轭基元; 非线性光学性质

中图分类号 O734

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2020402

深紫外(DUV)相干光源因波长短、能高精度加工等优点在医疗、微加工、光刻、光化学及光谱仪等高精尖技术领域有重要的应用. 全固态激光器可通过 DUV 非线性光学(NLO)晶体以倍频转化技术产生 DUV 激光, 相比于只能提供 157 或 193 nm 的 F₂ 或 ArF 准分子激光器, 全固态激光器具有波长连续可调、光束品质好及寿命长等优点. 然而性质优良的 DUV NLO 晶体材料非常匮乏, 其原因是要想输出高品质的 DUV 谐波, 材料必须同时满足以下苛刻的条件: 二阶非线性系数大($d_{ij} > 0.39 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$)、吸收截止边 $\lambda_{\text{cutoff}} < 200 \text{ nm}$ (超宽能隙)、双折射率适宜($\Delta n = 0.050 \sim 0.100 @ 1064 \text{ nm}$)和晶体尺寸大^[1]. 但這些指标相互制约, 要使同一个晶体同时满足这些要求, 是极为困难的. 到目前为止, 世界上只有一例实用化的 DUV NLO 晶体(KBBF, KBe₂BO₃F₂). 该晶体被誉为“中国牌”晶体, 其从发现到最终在激光系统中实现应用, 经历了数十载的时间. KBBF 晶体虽可通过直接倍频方式输出 DUV 谐波, 但其严重的层状生长习性, 使得其大尺寸晶体的生长极其困难, 这阻碍了其广泛应用. 因此, 优良实用 DUV NLO 晶体的研制是当前功能材料开发的难点和重点之一.

基于陈创天等^[2]提出的阴离子基团理论, 即晶体的非线性光学效应是一种局域化效应, 晶体的宏观倍频系数源于各阴离子基元中价电子对光场的响

应的几何叠加, 因此探索 DUV NLO 晶体主要有 2 大途径: 一是利用性能优异的平面 π 共轭结构基元构筑新化合物, 如[B₃O₆]³⁻、[B₃O₇]⁵⁻、[BO₃]³⁻、[CO₃]²⁻、[NO₃]⁻等, 这些基元构筑了一些性能优异的 DUV NLO 硼酸盐、碳酸盐及硝酸盐^[3-5]; 另一途径是探索开发全新的非 π 共轭结构基元. 2014 年 Yu 等^[6]发现首例深紫外磷酸盐 Ba₃P₃O₁₀X (X = Cl, Br) 晶体, 开启了非 π 共轭体系 DUV NLO 晶体的研究新方向; 随后其他非 π 共轭基元, 如 [PO₃F]²⁻、[SO₄]²⁻、[SiO_xF_{4-x}]^{x-}及 [SiO_xF_{6-x}]^{(6+x)-}等的相关研究不断涌现^[7-9], 人们也逐渐认识到一些特殊的磷酸盐、氟磷酸盐、硫酸盐及硅酸盐等均可能具有良好的 DUV NLO 性能. 本文综述了各体系材料的晶体结构、线性和二阶非线性光学性能、存在问题及其发展趋势. 需要指出的是, 本文主要讨论已公开发表的单晶结构, 并已经从理论或实验上对其 DUV 谐波输出能力进行了评估的材料. 感兴趣的读者还可以进一步参考以下综述文章: 2009 年 Cyranoski^[10]以“China’s crystal cache”(中国的晶体秘藏)为题, 介绍了 KBBF 晶体的发展; 2019 年康雷等^[11]阐述了第一性原理计算在加速 NLO 晶体研制方面的作用; 2016 年 Tran 等^[12]对透过范围处于 125~225 nm 所有 DUV NLO 材料进行了综述; 最近 Mutailipu 等^[3]综述了有望输出 DUV 谐波的硼酸盐等材料的发展前景.

* 国家自然科学基金资助项目(21971019, 21671023); 北京市自然科学基金资助项目(2202022)

† 通信作者: 陈玲(1971—), 女, 教授, 博士生导师. 研究方向: 新颖无机固体功能材料和非线性光学晶体材料. E-mail: chenl@bnu.edu.cn

收稿日期: 2020-11-02

1 基于 π 共轭基元的新颖深紫外非线性光学材料

平面 π 共轭基元 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 、 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 及 $[\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3]^{3-}$ 等是传统的 NLO 材料的结构基元; 这些结构基元也是非线性光学性能的主要来源, 因此也是功能基元^[3-5]. 相较于非 π 共轭基元, 这些基元有 3 方面突出的优势: 1) 光学带隙大. 主要源于其组成元素之间较大的电负性差异. 光学能隙越大, 越有利于深紫外光的透过. 2) 极化各向异性较大. 主要原因是这些基元具有平面环状结构. 环平面内较强的离域 p_π - p_π 相互作用造成面内、面外的极化各向异性的差异; 在环平面内不同原子的 sp^2 杂化轨道的差异也造成面内极化具有各向异性. 研究表明, 大的极化各向异性有利于化合物实现相位匹配. 3) 具有较大的二阶超极化率(χ^2). 离域 π 电子对外界光场有较大的响应, 易于产生较大的二阶倍频效应 (SHG)^[3].

1.1 硼酸盐和氟硼酸盐 硼酸盐是传统的 DUV NLO 晶体材料体系. B 元素与 O 原子的配位形式灵活多变, 即通过 sp^2 杂化形成 BO_3 三角形, 通过 sp^3 杂化形成 BO_4 四面体等. 更为有趣的是, 这 2 种最简

结构基元还可以通过进一步的共顶点或共边等连接方式, 形成多种多样的聚阴离子第二结构基元, 如 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_8]^{7-}$ 和 $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ 等. 这些结构基元通过多种多样的连接扩展方式, 形成环状、笼状、链状、二维层状及三维网络状等丰富多彩的结构类型, 为选择性质优良的 DUV NLO 材料提供了必要的物质基础.

1985 年, Chen 等^[13] 发现以平面 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 基元构筑的 BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) 晶体, 该晶体线性和非线性光学性能优越, 透光范围宽 (190~3500 nm)、SHG 响应大 (6 倍 KDP)、双折射率大 ($\Delta n = 0.115@1064 \text{ nm}$). 但是由于 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 结构基元尚带有端基 O, 其非键轨道插入了 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 基元 HOMO 顶的离域 π 成键轨道和 LUMO 底的离域 π^* 反键轨道之间, 进而减少了能隙 (如图 1、2). 因此 BBO 带隙相对较小, 只有 6.56 eV (对应 λ_{cutoff} 为 189 nm), 最短输出倍频光为 213 nm, 没能越过所谓的“200 nm 墙”, 不能用作 DUV NLO 材料. 因此如何使端基 O 原子与邻近基团成键是增大能隙, 缩短最低倍频输出波长 (λ_{PM}) 的方法. 1989 年, 在系统分析能带结构后, Chen 等^[14] 又发现了通过共享部分 O 原子而形成的 $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ 基元, 其带隙可提高至 8.16 eV (对应 λ_{cutoff} 为 152 nm). 利用该基元作为构筑基元, 他们获得了多个化合物, 如 LBO (LiB_3O_5)、

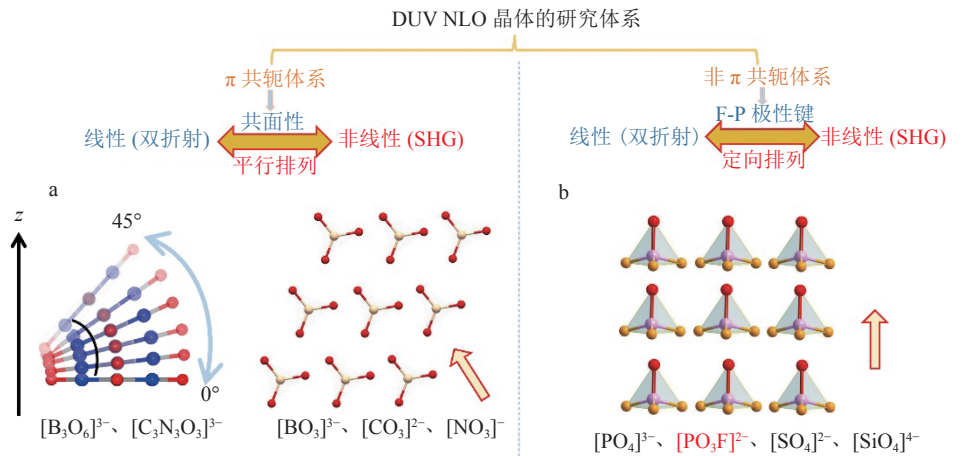


图 1 π 共轭体系 (a) 和非 π 共轭体系 (b) 最佳基团排列方式

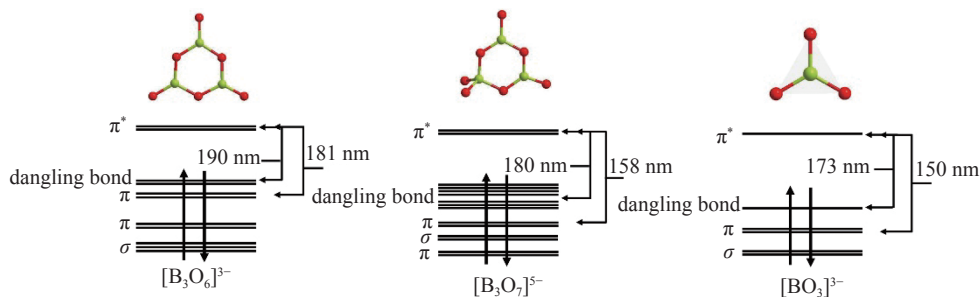


图 2 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ 和 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基元的结构构型和能带

CBO (CsB_3O_5)、CLBO (CsLiB_3O_5) 等晶体, 其带隙分别为 8.15、7.52 和 6.88 eV, 均大于 BBO 晶体的带隙 (6.56 eV). 但由于 $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ 形成了螺旋链结构, 在晶体堆积过程中, 该链结构沿体对角线方向扩展, 使得化合物的各向异性减小, 进而双折射率减小 ($\Delta n = 0.040\sim 0.050$), $\lambda_{\text{PM}} > 255 \text{ nm}$. 因此该类材料未能成为 DUV NLO 材料. 但此项研究使人们注意到结构单元的几何排列, 对于化合物的双折射率有重要的影响. 最近, 本实验团队用理论和实验证实结构单元的排列和取向与宏观双折射率以及 SHG 强度呈现函数关系^[15]. 考虑到平面 π 共轭的 $[\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3]^{3-}$ 基元与 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 互为等电子体, 在结构、性能方面可能具有很好的可比性. 本实验团队合成了系列 $[\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3]^{3-}$ 结构基元构成的化合物, 这些化合物分属 $2/m$ 、 mmm 、 $mm2$ 点群, 均为双轴晶体. 有趣的是, 在这些化合物结构中, $[\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3]^{3-}$ 环的空间取向与晶体学极轴呈现出连续变化, 通过理论计算和实验验证, 本实验团队揭示了该系列化合物的双折射率和结构基元的共面性存在着依赖关系. $[\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3]^{3-}$ 具有平面环状几何结构, 其双折射率可以写为 $\Delta n = n_{\text{in-plane}} - n_{\text{out-plane}}$. 由于面内具有 π_0 离域共轭 π 键, 离域 π 电子易对外界光场产生响应, 对极化贡献大, 故而使得面内与面外产生较大的折射率差异. 当基元全部平行于 xy 平面, 即共面排列 (二面角, $\gamma = 0^\circ$) 时, Δn 达到最大, 如图 1-a 所示. 单晶实验数据表明: 当环平面与 xy 平面夹角 ($0^\circ \leq \gamma \leq 45^\circ$) 增大时, Δn 减小; 当 $\gamma = 45^\circ$ 时, Δn 达到极小值, 此时化合物的结构各向异性最小. 认识到 $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ 基元的特点后, Chen 等^[16] 将目光转向了体积较小的 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 平面基元, 努力寻找由 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基元按最优排列形成的、基元密度大的材料. 20 世纪 90 年代初期他们成功发现了 KBBF 晶体, 如图 3-a 所示. 该化合物中所有 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基元都共面平行排列, 倍频性质优越: d_{ij}

达 $0.49 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ 、 $\Delta n = 0.077$, $\lambda_{\text{cutoff}} = 150 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{PM}} = 165 \text{ nm}$, 实现了 DUV NLO 晶体“大 SHG 响应-深紫外透过-合适双折射率”多重指标的平衡, 是一个优异的 DUV NLO 晶体, 实现了实用化, 被誉为“中国牌晶体”. 但遗憾的是, 由于 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$ 层间只存在 $\text{F}^- - \text{K}^+$ 离子键, 静电引力较弱, KBBF 晶体沿 c 轴很难生长到较大厚度 (当前采用助熔剂法只能生长到 3.7 mm 厚), 因此不能按相匹配要求将晶体切割加工成器件, 这阻碍了其广泛的商业应用. 2003 年 Togashi 等^[17] 采用棱镜耦合技术, 利用 KBBF 晶体, 实现了 Nd: YAG 激光的 6 倍频输出 ($\lambda_{6\omega} = 177.3 \text{ nm}$), 输出功率为 2.5 mW. 从 20 世纪 90 年代初到 2016 年, 经过不断的优化, KBBF 晶体已能稳定输出 177.3 nm 激光, 功率达 200 mW. 这些首创性工作, 为全固态深紫外激光器的发展开辟了新道路.

为了在保留 KBBF 的结构特点的基础上, 改善其不良的层状生长习性, 研究者开展了大量研究工作. 如采用阳离子替换策略, 将 K^+ 替换为 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 和 Na^+ , 先后合成了 RBBF、CBBF ($\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$)、ABBF ($\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$) 和 NBBF ($\text{NaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$) 晶体^[18-20], 其中 RBBF、CBBF、ABBF 和 KBBF 晶体同构, 为 $R32$ 空间群, 而 NBBF 晶体因层间 $\text{Na}-\text{F}$ 键形成的扭曲多面体破坏了 3 重旋转轴, 结构从高对称的 $R32$ 空间群降低为 $C2$ 空间群. 这些晶体都继承了 KBBF 的良好结构特征, 但同时也保留了其层状生长习性. 其中, ABBF 电子密度分析表明 NH_4^+ 和 F^- 的电子重叠大于 KBBF 中 K^+ 和 F^- 的电子重叠, 表明 ABBF 层间相互作用强于 KBBF, 层状习性可能得到缓解. 此外, RBBF、CBBF、ABBF 和 NBBF 晶体的 λ_{PM} 分别为 170、201、173.9 和 185 nm. 目前 RBBF 可利用棱镜耦合技术输出 180~232.5 nm 的倍频光^[18]; ABBF 和 NBBF 还需生长大尺寸晶体, 验证其 DUV 倍频光的输出;

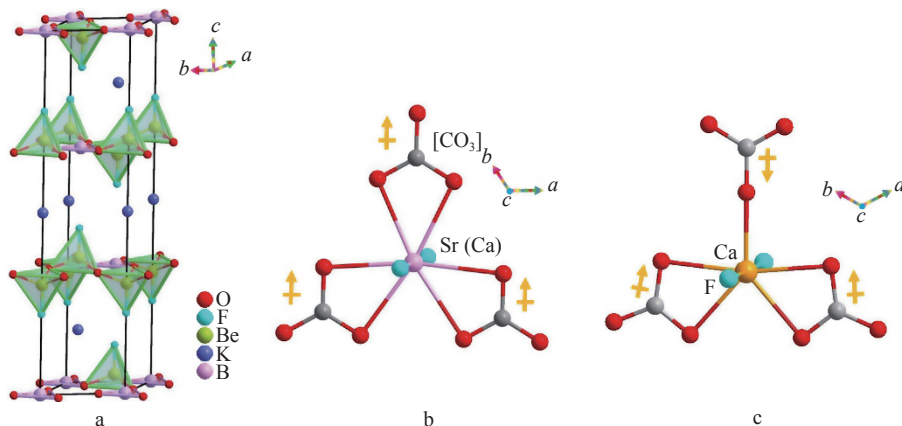


图 3 晶体的结构: KBBF 晶体 (a); ABCO_3F 类晶体中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基元的排列方式 (b、c)

而CBBF因 $\lambda_{PM} > 200$ nm, 不适用于DUV波段. 接着, Chen等^[21]推测KBBF及类似物层状生长习性之所以严重, 是因为层间缺乏共价键, 因此他们设计合成了层间由Be—O强共价键连接的SBBO ($Sr_2Be_2B_2O_7$)和TBO ($Ba_2Be_2B_2O_7$)晶体, 其层状生长习性确实得到抑制, 已用助熔剂法长出 $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的SBBO晶体, SBBO晶格中 $[BO_3]^{3-}$ 基元的密度为KBBF的2倍, SHG响应为 $3 \times$ KBBF, λ_{cutoff} 为155 nm, $\Delta n = 0.062 @ 589$ nm, 有望输出DUV谐波. 遗憾的是, SBBO单晶结构不稳定, 目前尚不能得到真正的实际应用^[22]. 为了改善SBBO结构稳定性, 陈创天课题组将Be换为性质相似的Al元素, 合成了BABO ($BaAl_2B_2O_7$)和KABO ($K_2Al_2B_2O_7$)晶体, 该类晶体虽然结构稳定, 且KABO已长出 $50\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 17\text{ mm}$ 大晶体, 但Al替代Be后, BABO和KABO的紫外吸收边从155 nm红移到180 nm, 已很难输出DUV谐波, 如KABO晶体测试表明其最短只能输出225.5 nm倍频光^[14,18]. 之后, Peng等^[19]尝试将KBBF结构中的KF裁剪掉, 以消除其层间弱的 $F^- - K^+$ 静电引力. 他们先利用ab从头算理论预测出 $\gamma\text{-Be}_2\text{BO}_3\text{F}$ ($\gamma\text{-BBF}$)结构稳定, 各项性能指标都优于KBBF晶体, 随后成功合成了与KBBF同构的 $\gamma\text{-BBF}$ 晶体. 该结构中, $[Be_2BO_3F_2]_{\infty}$ 层状结构的层间距从0.625 nm缩减至0.416 nm, 层状生长习性可能被抑制, SHG响应为 $2.3 \times$ KDP, λ_{cutoff} 为144.7 nm, 折射率色散方程拟合的 λ_{PM} 为146 nm, 表现了优异的应用前景. 但目前该化合物的大晶体生长及DUV谐波输出尚未见报道.

如果将电负性较大的F元素, 通过配位键作用引入结构基元中, 得到的混配体的结构基元, 不仅可使吸收边蓝移, 还可降低结构基元的几何对称性, 从而提高所得化合物形成非心结构的概率. 2017年, Mutailipu等^[23]通过理论及实验证明将KBBF晶体中的 $[BO_3]^{3-}$ 基元换成 $[BO_xF_{4-x}]^{(x+1)-}$ ($x = 1, 2$), 非心结构概率从36% (硼酸盐)提升到56% (氟硼酸盐), 强B—F共价键也使晶体在深紫外透过、大SHG响应和适宜的双折射率间达到很好的平衡. 基于此, 他们发现了一系列无Be, 以 $[BO_xF_{4-x}]^{(x+1)-}$ 基元和平面 $[BO_3]^{3-}$ 或 $[B_3O_6]^{3-}$ 基元共同构筑的氟硼酸盐, 包括 $Li_2B_6O_9F_2$ 、 AB_4O_6F (A为 NH_4 、Na、Rb、Cs、Cs/K、Cs/Rb)及 $MB_5O_7F_3$ (M为Ca、Sr)等^[3,24-28]. 这些化合物具有较强的SHG响应 ($0.9 \sim 3 \times$ KDP), 合适的 Δn ($0.07 \sim 0.12 @ 1064$ nm), 较短的紫外截止边 ($\lambda_{cutoff} < 180$ nm), 且都能实现相位匹配, 计算的 λ_{PM} 都处于DUV区 ($158 \sim 192$ nm), 且有望输出DUV谐波. 目前该类化合物高品质大晶体的生长及DUV谐波实验评估仍在进行中.

尽管人们已发现了一些性能优异的硼酸盐和氟硼酸盐, 但由于实际应用对DUV NLO晶体严苛的要求, 大多数晶体还存在一些问题, 仍停留在实验室探索阶段, 距离实际应用还有很大距离. 因此, 一方面要针对这些候选材料加强大晶体性能评估的研究工作; 另一方面要继续探索性能更优异的新颖DUV NLO晶体候选化合物.

1.2 碳酸盐和硝酸盐 如上所述, 硼酸盐的优异的非线性光学性能来源于其结构中既是结构基元, 又是功能基元的 $[BO_3]^{3-}$ 平面基元. 因此同样具有平面结构的 $[CO_3]^{2-}$ 和 $[NO_3]^{-}$ 也引起了人们的研究兴趣. 1988年, 有研究者等通过半经验计算揭示 $[CO_3]^{2-}$ 和 $[NO_3]^{-}$ 基元因C—O和N—O键的共价成分高于B—O键, 它们的 π 键电子弥散程度更高, 因而双折射和SHG响应性能均优于 $[BO_3]^{3-}$ 基元^[4-5]. 但是, 这些特点也使得硝酸盐和碳酸盐的带隙减小 (λ_{cutoff} 接近于200 nm), 限制了其DUV谐波输出的能力. 另外, 硝酸盐易溶于水、碳酸盐易高温分解等性质也是这2类化合物在合成和应用方面面临的难题.

2011年, Zou等^[4]合成了具有碱金属-碱土金属的氟碳酸盐 $ABCO_3F$ (A = K、Rb、Cs; B = Ca、Sr). 该类化合物具有 $P\bar{6}2m$ 空间群对称性, 其结构由 $[AF]_{\infty}$ (A = K、Rb、Cs)和 $[B(CO_3)]_{\infty}$ (B = Ca、Sr)交替堆叠而成, 所有 $[CO_3]^{2-}$ 基元共面排列, 但其取向会受到B阳离子配位的影响, 从而该类化合物的SHG响应强度各不相同. 如: 在 $KSrCO_3F$ 、 $RbSrCO_3F$ 和 $KCaCO_3F$ 晶体结构中, 八配位 $Sr(Ca)O_6F_2$ 六角双锥使得所有 $[CO_3]^{2-}$ 基元都在 ab 面平行排列 (图3-b), 宏观SHG响应大 ($(3.33 \sim 3.61) \times$ KDP@1064 nm); 而在 $RbCaCO_3F$ 和 $CsCaCO_3F$ 晶体结构中, 七配位的 CaO_3F_2 五角双锥使得1/3的 $[CO_3]^{2-}$ 基元反平行排列 (图3-c), 使SHG强度降低至 $1.11 \times$ KDP@1064 nm. 另外, $[CO_3]^{2-}$ 基元较大的极化各向异性使碳酸盐呈现较大的双折射 ($\Delta n = 0.102 \sim 0.116$). 然而, 紫外漫反射光谱显示该类化合物截止边接近200 nm, 表明该类物质也不能输出DUV谐波. 鉴于此, Kang等^[29]希望将B位点的碱土金属Ca、Sr替换为较轻的Be或Al元素以增大带隙. 通过理论研究, 他们设计了 $KBeCO_3F$ 和 $RbAlCO_3F$ 2种可能的结构, 并用第一性原理计算了它们的光学性能, 初步计算结果显示Be或Al元素的引入, 成功使得该类物质的带隙从6.2 eV提升到了7.61和8.21 eV (对应 λ_{cutoff} 从200 nm蓝移到164和152 nm), 且双折射率也较大 (0.099 和 $0.129 @ 400$ nm), 理论预期其 λ_{PM} 可能低至164和152 nm. 目前, 这2个化合物尚未得到实验合成的证实, 是一个值得努力探索

的方向。

硝酸盐易溶于水,目前只有少数几个羟基硝酸盐为非水溶性的,如邹国红课题组合成的不溶于水且同构的 $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ^[30] 和 $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ 晶体^[31]。晶体中 $\text{SrO}_3(\text{OH})_6$ 多面体与 3 个 $[\text{NO}_3]^-$ 基元通过共享 3 个赤道 O 原子形成扁平的 $\text{SrO}_3\text{-NO}_3$ 层,相邻的层由顶端 O 原子沿 c 轴连接成 3D 结构,所有 $[\text{NO}_3]^-$ 基元朝同一方向排列,呈现出优异的线性和非线性光学性质 ($\Delta n = 0.080$; SHG: $(3.6\sim 4.0) \times \text{KDP}$)。但硝酸盐的 λ_{cutoff} 也靠近 200 nm,很难作为有效的 DUV NLO 材料候选体系。如何进一步增大硝酸盐的带隙,是该类化合物成为 DUV 候选材料首先要解决的问题。

2 基于非 π 共轭基元的新颖深紫外非线性光学材料

综上所述,在系统研究了 π 共轭 DUV NLO 材料的适用性和探索空间后,人们逐渐认识到: 1) 平面 π 共轭基元构筑的化合物一般都具有层状结构特征,较难避免严重的层状生长习性; 2) 材料要在 DUV 区域透过,其组成元素中,阳离子就不能选用具有 d-d, f-f 跃迁的过渡金属或稀土金属离子,而只能选用碱金属、碱土金属、Al 及具有全充满(d^{10})或半充满(f^7)电子结构的元素。因此化合物多样性、结构丰富性受到很大的限制,这无疑增大了新颖高效 DUV NLO 材料探索研究的难度。鉴于此,一些另辟蹊径的创新想法应运而生。例如人们开始考虑适度牺牲二阶非线性光学系数来获得综合性能更优的材料。随即,一些非 π 共轭基元,如 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{SiO}_x\text{F}_{4-x}]^{2-}$ 和 $[\text{SiO}_x\text{F}_{6-x}]^{(6+x)-}$ 基元逐渐受到人们关注。

2.1 磷酸盐和氟磷酸盐 以 KTP (KTiOPO_4)^[32] 和 KDP (KH_2PO_4)^[6] 为代表的磷酸盐是广泛应用于商业和民用激光技术的 NLO 晶体,但由于它们的本征缺陷,如 KTP 晶体的 λ_{cutoff} 为 350 nm、KDP 晶体缺陷吸收使带隙增大等原因,人们一直认为磷酸盐不可能作为 DUV NLO 候选材料。直到 2014 年,本课题组发现了首例 DUV NLO 磷酸盐晶体 $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{X}$ (X 为 Cl、Br)^[6],磷酸盐体系才逐渐受到人们关注,随后相继涌现出一批性能优越的磷酸盐非线性光学材料,如 $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ 、 $\text{M}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($\text{M}=\text{K}$ 、 Rb)、 $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ 、 $\text{RbNaMgP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaBa}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{Cl}$ 等^[33-39]。如表 1 所示,这些晶体都具有较短的 λ_{cutoff} (162~200 nm),较大的 SHG 响应 ($(0.5\sim 2.6) \times \text{KDP}$)。

但由于 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体具有 T_d 高对称性,所以磷酸盐的光学各向异性较小,呈现出较小的双折射率 ($\Delta n = 0.010\sim 0.035$),难以有效输出 DUV 谐波。理论预

测: $\text{NaBa}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{Cl}$ 和 $\text{M}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 的 λ_{PM} 分别是 456 和 494 nm,远 > 200 nm。鉴于此,2018 年,本课题组又提出一种新的具有杂配体的 $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 不对称结构基元,相交于 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 基元,其几何不对称性有利于增大其光学各向异性。基于第一性原理理论计算,分析了 $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 和 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 基元的能带特征,发现 $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 拥有比 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 更强的极化各向异性 ($\delta: 3.7$ vs 0) 和更大的一阶超极化率 ($\beta_{ijk}: 25.6$ a.u. vs 7.1 a. u.),如表 2,初步证实了 $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 是一种全新的 DUV NLO 材料的结构基元^[40]。随后,实验上合成了 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ 和 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{PO}_3\text{F}$ 等化合物。实验研究表明,单氟磷酸盐与磷酸盐相比,呈现出更大的 SHG 响应 ($(1.0\sim 1.1) \times \text{KDP}$)、更短的 λ_{cutoff} (< 176 nm) 和较大的双折射率 ($\Delta n = 0.035\sim 0.039$),在一定程度上缓解了磷酸盐光学各向异性小的问题。2019 年,本课题组进一步发现在 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ 晶体结构中由于 $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 基元随意排列,所以该化合物的双折射率较小,只有 $0.030@589.3$ nm,因而 λ_{PM} 只有 264 nm^[41]。由此,本课题组利用氢键,将 $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 基元都束缚在一起,首次实现了非 π 共轭 $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 基元的定向排列,使得所有的极性 P-F 键朝 c 轴定向排列(图 1-b,表 2),这种结构特征使 $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体^[42] 的双折射率增加约 2 倍 ($\Delta n > 0.053$),因此 λ_{PM} 也减小至深紫外区 194 nm,这比商用材料 KDP 晶体的 λ_{PM} (258 nm) 短了近 64 nm,创造了磷酸盐最短相匹配波长的新纪录。该项研究开创了 DUV NLO 晶体探索研究的新方向。



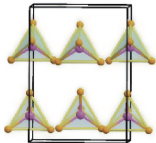
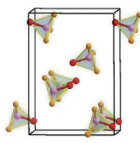
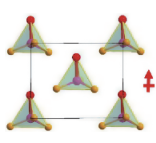
2.2 硫酸盐和硅酸盐 与磷酸盐相似,硫酸盐的结构基元也是非 π 共轭的 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体。2019 年, Li 等^[8] 提出非 π 共轭的 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基元也有望被用于构筑 DUV NLO 晶体。他们通过简单的水溶液法,利用碱金属和 $[\text{NH}_4]^+$ 合成了 $\text{NH}_4\text{NaLi}_2(\text{SO}_4)_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Na}_3\text{Li}_9(\text{SO}_4)_7$ 化合物,经过第一性原理计算,发现在这 2 个化合物中, $[\text{SiO}_4]^{2-}$ 基元对 SHG 的贡献要大于其他 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基元。在 $\text{NH}_4\text{NaLi}_2(\text{SO}_4)_2$ 化合物中, $[\text{SiO}_4]^{2-}$ 基元的 2 个非键 O_{2p} 轨道沿 c 轴平行排列使其呈现较大 SHG 响应 ($1.1 \times \text{KDP}$); 而在 $(\text{NH}_4)_2\text{Na}_3\text{Li}_9(\text{SO}_4)_7$ 中,由于 $[\text{SiO}_4]^{2-}$ 基元中非键 O_{2p} 局域于 ab 平面,朝向各异,极性部分抵消,所以 SHG 强度只有 $0.5 \times \text{KDP}$ 。漫反射光谱显示二者 λ_{cutoff} 都 < 190 nm。但目前它们的双折射率尚未有报道。

硅酸盐因易形成 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 等聚合离子,易与硼氧基元、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 、 $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ 等基元通过共用 O 原子的方式形成 3D 结构。 SiO_2 的结构基元是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,是最早就被研究的 NLO 晶体之一,但因其非相位匹配的特点,没有作为 NLO 材料的应用价

表 1 代表性深紫外非线性光学晶体的主要光学性质

体系	晶体	空间群	紫外吸收截止边/nm	倍频强度/KDP	双折射率@1064 nm	最短相匹配波长/nm	文献
硼酸盐	KBBF($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$)	$R32$	147	1.26	0.077	161	[16]
	RBBF($\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$)	$R32$	152	1.15	0.073	170	[18]
	NBBF($\text{NaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$)	$C2$	155	1.4	0.091@200 nm	185	[20]
	BBBF($\text{BaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_3$)	$P6_3$	<185	0.1	0.081@200 nm	196	[43]
	ABBF($\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$)	$R32$	153	1.2	0.057@400 nm	173.9	[19]
	SBBO($\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$)	$\bar{P}62c$	155	3.8	0.062@589 nm	200	[21]
	$\gamma\text{-Be}_2\text{BO}_3\text{F}$	$R32$	144.8	2.3	0.105@400	146	[19]
平面 π 共轭基元	$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2$	Cc	<190	0.9	0.070	192	[23]
	ABF($\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$)	$Pna2_1$	156	3.0	0.117	158	[19, 24]
	NBF($\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$)	$C2$	<180	0.9	0.120	166	
	RBF($\text{RbB}_4\text{O}_6\text{F}$)	$Pna2_1$	<190	0.8	0.102	165	[19, 24]
	CBF($\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$)	$Pna2_1$	155	1.9	0.114	171.6	
	CKBF($\text{CsKB}_8\text{O}_{12}\text{F}_2$)	$P321$	<190	1.9	0.105	170	[26–27]
	$\text{CaB}_5\text{O}_7\text{F}_3$	$Cmc21$	<180	2.0 (2.3)	0.070	183 (171)	
	$\text{SrB}_5\text{O}_7\text{F}_3$	$Cmc21$	<180	1.6 (2.5)	0.072	180 (169)	
碳酸盐	KSrCO_3F	$\bar{P}6m2$	195	3.33	0.105	200	[4]
	RbSrCO_3F	$\bar{P}6m2$	<200	3.33	0.102	195	
	KCaCO_3F	$\bar{P}6m2$	<200	3.61	0.112	197	
	RbCaCO_3F	$P\bar{6}2m$	<200	1.11	0.116	197	
	CsCaCO_3F	$P\bar{6}2m$	<200	1.11	0.107	198	
硝酸盐	$\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	$\bar{P}62m$	<200	3.6	N/A	N/A	[30]
	$\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	$\bar{P}62m$	<200	4	0.08	N/A	[31]
磷酸盐	$\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Cl}$ (BPOC)	$Pca2_1$	180	0.6	0.028	N/A	[6]
	$\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Br}$ (BPOB)	$P2_12_12_1$	<200	0.5	0.023	N/A	
	$\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$	Pc	163	1.4	N/A	N/A	[33]
	$\text{K}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Pc	170	1.3	0.011	494	[35]
	$\text{Rb}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	$Ama2$	<200	1.4	0.009	N/A	
	$\text{NaBa}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{Cl}$	$P4bm$	<176	0.9	0.017	456	[34]
	$\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$	$C2$	162	0.7	0.008	N/A	[37]
	LiCs_3PO_4	$Cmc2_1$	174	2.6	<0.010	N/A	[38–39]
	$\text{RbNaMgP}_2\text{O}_7$ (LTP)	$Pna2_1$	185	0.9	0.031@532 nm	N/A	[36]
	$\text{RbNaMgP}_2\text{O}_7$ (HTP)	$Ccm2_1$	185	1.4	0.035@532 nm	N/A	
氟磷酸盐	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$	$Pna2_1$	177	1.0	>0.030	264	[40–41]
	$\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pc	176	1.1	>0.053@589.3 nm	194	[42]
硫酸盐	$\text{NH}_4\text{NaLi}_2(\text{SO}_4)_2$	$C2$	186	1.1	N/A	N/A	[8]
	$(\text{NH}_4)_2\text{Na}_3\text{Li}_9(\text{SO}_4)_7$	$P6_3$	<190	0.5	N/A	N/A	
硅酸盐	Na_2SiF_6	$P321$	<190	$0.1 \times \alpha\text{-SiO}_2$	0.002	N/A	[44]
	$\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$	$Pna2_1$	170 ^a	0.8	N/A	N/A	[45]
	$\text{Rb}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$	$C2$	190	$2.5 \times \alpha\text{-SiO}_2$	N/A	N/A	[46]
	$\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$	$\bar{I}4$	<190 nm	4.6	N/A	N/A	[47]
	$\text{CsSiP}_2\text{O}_7\text{F}$	$P2_1$	190	0.7	0.009	N/A	[48]

表 2 计算的 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 和 $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 基元的光学性质及相应化合物基元的排列及其双折射

基元	$[\text{PO}_4]^{3-}$ 	$[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 	
偶极矩(P_x, P_y, P_z)	-2.0 0 0	0 0 0	
极化各向异性	0	3.7	
一阶超极化率	7.1	25.6	
化合物	LiCs_2PO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$	$\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$
构型			
双折射	$<0.01^{[38-39]}$	$0.03^{[41]}$	$0.053^{[42]}$

值. 且 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 结构基元刚性较大, 极性较小, SHG 响应很弱 ($0.13 \times \text{KDP}$). 即使引入电负性较大的 F 元素, 形成 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 基元, 但限于其较高的对称性, Na_2SiF_6 等晶体的线性和非线性光学性质差, 如 Na_2SiF_6 的 SHG 只有 $(1/10) \alpha\text{-SiO}_2^{[43]}$, 双折射率只有 0.002. 尽管其带隙高达 7.41 eV, 在深紫外区透过, 也很难作为 DUV 谐波输出材料. 潘世列课题组和罗军华课题组分别将硼氧基元、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 和 $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ 基元引入硅酸盐中, 合成了 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 、 $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ 和 $\text{Rb}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$ 等化合物^[44-46]. 通过 $[\text{B}_4\text{O}_{10}]^{8-}$ 、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 、 $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ 等阴离子基元与 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的协同作用, 非线性光学性质得到明显改善, 分别达到 $4.6 \times \text{KDP}$ 、 $0.8 \times \text{KDP}$ 和 $2.5 \times \alpha\text{-SiO}_2$. 目前尚未对这些化合物的双折射率和 λ_{PM} 进行研究, 因而暂时还不能准确评估它们在 DUV 区的适用性. 最近, 考虑到 $[\text{BO}_3\text{F}_{4-x}]^{(x+1)-}$ 和 $[\text{PO}_4\text{F}_x]^{(3-x)-}$ 不对称基元优越的线性和非线性光学性能, 研究者也开始探索 $[\text{SiO}_x\text{F}_{4-x}]^{x-}$ 和 $[\text{SiO}_x\text{F}_{6-x}]^{(6+x)-}$ 基元的光学性能, Han 等^[9] 通过理论研究, 评估了 $[\text{SiO}_x\text{F}_{6-x}]^{(6+x)-}$ 的稳定性, 发现只有 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 和 $[\text{SiOF}_5]^{3-}$ 的几何构型收敛, $[\text{SiO}_x\text{F}_{6-x}]^{(6+x)-}$ 基元 ($2 \leq x \leq 6$) 不稳定. 鉴于此, 他们尝试将 $[\text{SiO}_x\text{F}_{6-x}]^{(6+x)-}$ 中的 O 全部与 P 相连形成 Si—O—P 键, 获得了首例氟硅磷酸盐 $\text{K}_4\text{Si}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{F}_{12}$ ^[9], 该结构中, $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 和 $[\text{SiO}_2\text{F}_4]^{4-}$ 构成的 $[\text{SiP}_2\text{O}_7\text{F}_4]^{4-}$ 和 $[\text{Si}_2\text{P}_4\text{O}_{14}\text{F}_8]^{8-}$ 环, 再进一步通过共享 O, 聚合为 $[\text{Si}_3\text{P}_2\text{O}_9\text{F}_{12}]^{8-}$ 阴离子链. 但遗憾的是, 该化合物为中心对称结构, 由于对称性的限制, 不可能具有 SHG 响应. 最近, Ding 等^[48] 发现了非中心对称的氟硅磷酸盐 $\text{CsSiP}_2\text{O}_7\text{F}$, 其结构由 $[\text{SiO}_5\text{F}]^{7-}$ 和 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 基元构成, SHG 响应为 $0.7 \times \text{KDP}$, 带隙 $> 6.5 \text{ eV}$ ($\lambda_{\text{cutoff}} < 190 \text{ nm}$), 但是该晶体的双折射率较小, 只有 $0.009@1064 \text{ nm}$, 其能否在 DUV 区输出谐波尚需进一步探讨. 因此, 如何充分利用硅酸盐结构的多样性, 获得结构中 $[\text{SiO}_5\text{F}]^{7-}$ 等不对称功能基元能够定向

排列的新颖化合物, 是进一步开拓 DUV 新材料的关键.

3 总结与展望

本文概述了 DUV NLO 晶体近年来在基础研究方面取得的重要进展. 我们按照结构基元的几何特性, 将 DUV NLO 晶体分为 π 共轭体系 (硼酸盐、碳酸盐和硝酸盐) 和非 π 共轭体系 (磷酸盐、硫酸盐和硅酸盐) 2 大类, 并对每个体系的代表性化合物进行了结构分析、设计合成原理阐述、结构-性能关系归纳, 对其应用前景进行了评估. 总的来说, π 共轭体系的硼酸盐 KBBF 目前发展成熟, 是当前唯一可实用的 DUV NLO 晶体. 碳酸盐和硝酸盐因晶体生长困难和 λ_{cutoff} 接近 200 nm 等问题, DUV 谐波的输出较为困难, 较难成为有实用价值的 DUV NLO 材料. 而非 π 共轭体系正处于蓬勃发展的时期, 但其面临形成非中心对称结构化合物的概率低、如何有效提升线性和非线性光学性质等难题. 通过引入卤素降低结构基元的对称性, 提高非心结构出现的概率; 通过氢键、阴离子协同作用等策略, 促使不对称结构基元在晶体结构中定向排列, 进而优化其线性和非线性光学性能; 等等: 都是值得进一步尝试和深入研究的方向.

此外, 鉴于 π 共轭基元大的极化各向异性和非 π 共轭基元较大的带隙, 基于混合阴离子的体系如硼酸磷酸盐、碳酸磷酸盐等也是未来值得研究的新方向. 另一方面, 对于一些具有良好应用前景的化合物, 例如 ABBF、NBBF、 γ -BBF、ABF、CBF 及 $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等, 应加强其大尺寸晶体工程化研究, 验证其 DUV 谐波的输出能力, 进一步验证其应用价值.

综上, 未来应加强人才队伍建设, 促进多学科从基础研究、应用基础研究到应用研究的融合交叉,

为发展新一代中国品牌深紫外非线性光学晶体, 为进一步保持我国在深紫外非线性光学晶体基础研究领域的国际引领地位做出贡献。

4 参考文献

- [1] ZHAO S G, GONG P F, BAI L, et al. Berylliumfree $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$ for deep-ultraviolet nonlinear optical applications[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 4019
- [2] 陈创天, 叶宁, 林蛟, 等. 运用晶体非线性光学效应的阴离子基团理论探索新型紫外非线性光学材料[J]. *自然科学进展*, 2000, 8(10): 674
- [3] MUTAILIPU M, PAN S L. Emergent deep-ultraviolet nonlinear optical candidates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(46): 20302
- [4] ZOU G H, YE N, HUANG L, et al. Alkaline-alkaline earth fluoride carbonate crystals ABCO_3F ($A = \text{K, Rb, Cs; B} = \text{Ca, Sr, Ba}$) as nonlinear optical materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(49): 20001
- [5] LIU X M, GONG P F, YANG Y, et al. Nitrate nonlinear optical crystals: a survey on structure-performance relationships[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 400(1): 213045
- [6] YU P, WU L M, ZHOU L J, et al. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals: $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{X}$ ($X = \text{Cl, Br}$) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(1): 480
- [7] 梁飞, 林哲帅. 单氟磷酸盐为深紫外非线性光学晶体探索提供新方向[J]. *科学通报*, 2019, 64(4): 369
- [8] LI Y Q, LIANG F, ZHAO S G, et al. Two non- π -conjugated deep-UV nonlinear optical sulfates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(9): 3833
- [9] HAN G P, LEI B H, YANG Z H, et al. A fluorooxosilicophosphate with an unprecedented SiO_2F_4 species[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(31): 9828
- [10] CYRANOSKI D. Materials science: China's crystal cache[J]. *Nature*, 2009, 457(7232): 953
- [11] KANG L, LIANG F, JIANG X X, et al. First-principles design and simulations promote the development of nonlinear optical crystals[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 53(1): 209
- [12] TRAN T T, YU H W, RONDINELLI J M, et al. Deep ultraviolet nonlinear optical materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(15): 5238
- [13] CHEN C T, WU B C, JIANG A D, et al. A new-type ultraviolet SHG crystal- β - BaB_2O_4 [J]. *Scientia Sinica Series B*, 1985, 28(3): 235
- [14] 陈创天, 林哲帅, 王志中. 紫外、深紫外非线性光学晶体的最新进展[J]. *功能材料*, 2004, 35(增刊1): 24
- [15] LU J, LIAN Y K, XIONG L. How to maximize birefringence and nonlinearity of π -conjugated cyanurates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(40): 16151
- [16] 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
- [17] 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
- [18] 刘丽娟, 陈创天. 新型深紫外非线性光学晶体 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 族的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2010, 29(10): 16
- [19] PENG G, YE N, LIN Z S, et al. $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ and γ - $\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}$: 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
- [20] GUO S, KANG L, LIU L J, et al. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystal $\text{NaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ -structure, growth and optical properties[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2019, 518: 45
- [21] CHEN C T, WANG Y B, WU B C, et al. Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [J]. *Nature*, 1995, 374(6519): 290
- [22] MENG X Y, WEN X H, LIU G L, et al. Structure and stacking faults in $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ crystal[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2008, 52(9): 1277
- [23] 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
- [24] 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
- [25] ZHANG B B, SHI G Q, YANG Z H, et al. Fluorooxoborates: beryllium-free-deep-ultraviolet nonlinear optical materials without layered growth[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(14): 3916
- [26] ZHANG Z Z, WANG Y, ZHANG B B, et al. $\text{CaB}_5\text{O}_7\text{F}_3$: a beryllium-free alkaline-earth fluorooxoborate exhibiting

- excellent nonlinear optical performances[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(9): 4820
- [27] LUO M, LIANG F, SONG Y X, et al. $M_2B_{10}O_{14}F_6$ ($M = \text{Ca, Sr}$): two noncentrosymmetric alkaline earth fluorooxoborates as promising next-generation deep-ultraviolet nonlinear optical materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(11): 3884
- [28] MUTAILIPU M, ZHANG M, ZHANG B B, et al. $\text{SrB}_3\text{O}_7\text{F}_3$ functionalized with $[\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_3]^{6-}$ chromophores: accelerating the rational design of deep-ultraviolet nonlinear optical materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6095
- [29] 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(1): 1366
- [30] HUANG L, ZOU G H, CAI H Q, et al. $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$: the first nitrate as a deep UV nonlinear optical material with large SHG responses[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(20): 5268
- [31] DONG X H, HUANG L, LIU Q Y, et al. Perfect balance harmony in $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$: a beryllium-free nitrate as a UV nonlinear optical material[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(45): 5792
- [32] RESHAK A H, KITTYK I V, AULUCK S. Investigation of the linear and nonlinear optical susceptibilities of KTiOPO_4 single crystals: theory and experiment[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(50): 16705
- [33] CHEN J, ALI K M, XIAO C X, et al. Recent advances in nonlinear optical phosphate materials[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2017, 36(11): 1837
- [34] CHEN J, XIONG L, CHEN L, et al. $\text{Ba}_2\text{NaClP}_2\text{O}_7$: unprecedented phase match-ability induced by symmetry breaking and its unique fresnoite-type structure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(43): 14082
- [35] YU H W, YOUNG J S, WU H P, et al. $\text{M}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($M = \text{K, Rb}$): structural engineering of pyrophosphates for nonlinear optical applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(4): 1845
- [36] ZHAO S G, YANG X Y, YANG Y, et al. Non-centrosymmetric $\text{RbNaMgP}_2\text{O}_7$ with unprecedented thermo-induced enhancement of second harmonic generation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(5): 1592
- [37] SHAN P, SUN T Q, CHEN H, et al. Crystal growth and optical characteristics of beryllium-free polyphosphate, $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$, a possible deep-ultraviolet nonlinear optical crystal[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25201
- [38] LI L, WANG Y, LEI B H, et al. A new deep-ultraviolet transparent orthophosphate LiCs_2PO_4 with large second harmonic generation response[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(29): 9101
- [39] SHEN Y G, YANG Y, ZHAO S G, et al. Deep-ultraviolet transparent Cs_2LiPO_4 exhibits an unprecedented second harmonic generation[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(19): 7110
- [40] XIONG L, CHEN J, LU J, et al. Monofluorophosphate: a new source of deep-ultraviolet nonlinear optical materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(21): 7823
- [41] ZHANG B B, HAN G P, WANG Y, et al. Expanding frontiers of ultraviolet nonlinear optical materials with fluorophosphates[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(15): 5397
- [42] LU J, YUE J N, XIONG L, et al. Uniform alignment of non- π -conjugated species enhances deep ultraviolet optical nonlinearity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(20): 8093
- [43] GUO S, JIANG X X, LIU L J, et al. $\text{BaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_3$: A KBBF-type deep-ultraviolet nonlinear optical material with reinforced $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ layers and short phase-matching wavelength[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(24): 8871
- [44] ZHANG W Y, JING Q, FANG Y, et al. Synthesis, structure, and properties of nonlinear optical crystal Na_2SiF_6 [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2017, 643(22): 1739
- [45] CHEN X L, ZHANG F F, LIU L L, et al. $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$: the first aluminosilicate as a potential deep-ultraviolet nonlinear optical crystal with the quaternary diamond-like structure[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(6): 4362
- [46] ZHAO B Q, YANG Y, ZHAO S G, et al. A New Phase-matchable nonlinear optical silicate: $\text{Rb}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$ [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(42): 11025
- [47] WU H P, YU H W, PAN S L, et al. $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$: a deep-ultraviolet nonlinear optical crystal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(12): 3406
- [48] DING Q R, LIU X M, ZHAO S G, et al. Designing a deep-UV nonlinear optical fluorooxosilicophosphate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(14): 6472

Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals

LU Jing¹⁾ LI Chengying²⁾ WU Liming²⁾ CHEN Ling^{1)†}

(1) Beijing Key Laboratory of Energy Conversion and Storage Materials, College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;

2) Key Laboratory of Theoretical and Computational Photochemistry of Ministry of Education, College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract Deep-ultraviolet nonlinear optical crystal, a class of functional materials, is the core material in photolithography, micro-machining and high resolution photoelectric spectrometer. These crystals are classified here by their structural building unit into two categories: those with a π -conjugated system (including borates, carbonates and nitrates) and those with a non- π -conjugated system (such as phosphates, sulfates, and silicates). Their crystallographic structure, major optical properties (including linear and nonlinear optical properties), and strategies of their syntheses are summarized. This brief review should shed some useful light on future explorations of novel deep ultraviolet nonlinear optical crystals.

Keywords deep-ultraviolet nonlinear optical crystal; π -conjugated group; non- π -conjugated group; nonlinear optical property

【责任编辑: 武 佳】