

## KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub>: 一个具有高激光损伤阈值的中红外非线性光学材料

吴 奇<sup>1</sup> 刘宏鸣<sup>1</sup> 姜方超<sup>1</sup> 孟祥高<sup>2</sup> 陈兴国<sup>1</sup> 杨 蕾<sup>3</sup> 胡章贵<sup>3</sup> 秦金贵<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

(<sup>2</sup> 华中师范大学化学学院, 武汉 430079)

(<sup>3</sup> 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

**摘要:** 通过 KF 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 HF 的水溶液中的水热反应合成了化合物 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub>, 首次用 X-射线单晶衍射技术鉴定了它的晶体结构。对它进行了 XRD、ATR-FTIR、UV-Vis-NIR、TG、SHG 测试。测试结果表明该化合物具有能够相位匹配的二阶非线性光学性能, 其粉末倍频效应强度约为 KDP 的一半; 粉末激光损伤阈值为 120 MW·cm<sup>-2</sup>, 远远高于同等条件下测试的商品化红外非线性光学材料 AgGaS<sub>2</sub> 的粉末激光损伤阈值(5 MW·cm<sup>-2</sup>); 粉末的红外吸收边可达 20 μm; 热分解温度为 220 °C。以上结果表明该物是有潜在应用价值的具有高激光损伤阈值的中红外非线性光学晶体材料。

**关键词:** 含 Bi 卤化物; 单晶结构; 非线性光学材料; 激光损伤阈值; 中红外波段

中图分类号: O614.113; O614.53\*2; O613.41; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)09-1875-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.238

## KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub>: An Infrared Nonlinear Optical Material with High Laser Damage Threshold

WU Qi<sup>1</sup> LIU Hong-Ming<sup>1</sup> JINANG Fang-Chao<sup>1</sup> MENG Xiang-Gao<sup>2</sup>

CHEN Xing-Guo<sup>1</sup> YANG Lei<sup>3</sup> HU Zhang-Gui<sup>3</sup> QIN Jin-Gui<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(<sup>2</sup>College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

(<sup>3</sup>Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> was synthesized by hydrothermal reaction of KF and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aqueous solution of HF. Its crystal structure was determined by X-ray diffraction on the single crystal for the first time. Its potential as a new mid-IR nonlinear optical (NLO) material has been investigated. Its powders exhibit a phase-matchable second harmonic generation (SHG) effect as strong as a half of KDP. The laser damage threshold (LDT) value of its powders is measured to be 120 MW·cm<sup>-2</sup>, which is much higher than that of the currently commercialized IR NLO material AgGaS<sub>2</sub> (5 MW·cm<sup>-2</sup>, measured in the same condition). Its powders show the transparent window in infrared region up to 20 μm, and it is thermally stable up to 220 °C. These results indicate that KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> is a potentially useful new mid-IR NLO material with a high LDT. CCDC: 1403665.

**Key words:** bismuth halide; single crystal structure; nonlinear optical material; laser damage threshold; mid-infrared region

目前, 商品化的中红外波段的非线性光学晶体材料主要是黄铜矿类的硫属化合物, 主要有 AgGaS<sub>2</sub><sup>[1]</sup>和 AgGaSe<sub>2</sub><sup>[2]</sup>和 ZnGeP<sub>2</sub><sup>[3]</sup>等。这些硫属类材

料的优点是非线性光学系数很大, 但缺点是带隙很小, 从而导致它们的晶体的激光损伤阈值很低, 限制了它们在高能量激光领域的重要应用。因此, 探

收稿日期: 2015-06-01。收修改稿日期: 2015-07-23。

国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目(No.91022036); 国家重点基础研究计划(973 计划)(No.2010CB630701)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: jgqin@whu.edu.cn

索具有高激光损伤阈值的中红外非线性光学晶体材料成为该领域研究的一个热点。

卤素原子有很强的电负性,尤以氟原子为甚。氟化物一般都有很大的带隙,因而有很高的激光损伤阈值。如果阳离子带有孤对电子,则这样的氟化物往往易于形成非中心对称的结构和有较强的电子极化作用<sup>[4-10]</sup>,从而表现出二阶非线性光学效应。基于以上思路,本课题组曾从含  $\text{Sb}^{3+}$  的氟化物中探索出了一批具有高激光损伤阈值、有潜在应用价值的中红外非线性光学材料,包括  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{CsSbClF}_3$ <sup>[12]</sup>和  $\text{K}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ <sup>[13]</sup>等。 $\text{Bi}$  和  $\text{Sb}$  是同族元素,  $\text{Bi}^{3+}$ 和  $\text{Sb}^{3+}$ 一样具有孤对电子,而且  $\text{Bi}$  的原子质量要更大,金属性要更强。因此,当  $\text{Bi}$  与  $\text{F}$  成键时,一方面材料在红外波段的透过范围会更宽,可以克服  $\text{Sb}$  与  $\text{F}$  成键时红外透过范围不够宽的缺点,另一方面成键元素的电负性的差值会更大,从而有利于使材料具有更大的带隙和更高的激光损伤阈值。基于以上的考虑,我们决定选取  $\text{Bi}$  作为卤化物中的中心金属元素,  $\text{F}$  作为卤素元素,从含  $\text{Bi}^{3+}$  的氟化物(包括氟代酸盐)中进行探索。从文献中我们发现 Zimina 等曾报道<sup>[14]</sup>从  $\text{BiF}_3$ - $\text{KF}$ - $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  的室温(25 °C)体系中得到包括  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  在内的 3 种氟代亚铋酸钾( $\text{KBiF}_4$ ,  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  以及它们的固溶体  $\text{KBi}_2\text{F}_7$ ) 的粉末,通过 X-射线粉末衍射实验他们得出的结论是,  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  属于四方晶系,它的晶胞参数是  $a=b=0.920\ 5\ \text{nm}$ ,  $c=0.625\ 8\ \text{nm}$ ,  $Z=2$ 。文献没有报道它属于什么点群或空间群,也没有任何文献报道它的单晶结构图,而且迄今为止,尚未见有任何文献报道  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的非线性光学性质。因此,我们决定探索  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  作为新型中红外非线性光学晶体材料的可能性。我们采用与文献方法不同的原料和反应条件重新合成了化合物  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$ ,得到了它的单晶,采用 X-射线单晶衍射技术首次测试了其单晶结构,测试了该化合物的二阶非线性光学效应和其它重要相关性质,包括它的激光损伤阈值。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

所有原料和溶剂均为市购商品,纯度为化学纯或分析纯,未经进一步纯化直接使用。Bruker SMART APEX-II CCD 单晶衍射仪, Bruker D8 Advanced X-射线衍射仪, Varian Cary 5000 紫外-可见-近红外光谱仪, NICOLET 5700 FT-IR 红外光谱

仪, RM-1000 激光共聚焦拉曼光谱仪, Netzsch STA 449c 热分析仪。非线性光学性质的测试是在  $\text{Nd}:\text{YAG}$  脉冲激光器产生  $1\ 064\ \text{nm}$  基频光条件下测试粉末的倍频性能。化合物的粉末激光损伤阈值的测试是在中科院理化技术研究所采用参考文献的方法<sup>[15]</sup>进行的。将待测试样品小晶体研磨成粉末,然后将粉末状化合物置于两片玻璃片之间。使用激光( $1\ 064\ \text{nm}$ ,  $5\ \text{ns}$ ,  $1\ \text{Hz}$ )照射到样品上,不断提高激光能量,直到样品粉末表面颜色由无色变为棕色。

### 1.2 化合物 $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$ 的合成

称取  $\text{KF}$ ( $0.1162\ \text{g}$ ,  $2\ \text{mmol}$ )和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ( $0.466\ 0\ \text{g}$ ,  $1\ \text{mmol}$ )加入到容量为  $23\ \text{mL}$ 、以聚四氟乙烯作为内衬的水热反应釜中,加入  $3\ \text{mL}$  质量分数为 40%的  $\text{HF}$  溶液。密封后将反应釜放入马弗炉内,经过  $3\ \text{h}$  加热到  $230\ ^\circ\text{C}$ ,恒温反应  $3\ \text{d}$ ,用  $1\ \text{d}$  的时间缓慢降温至室温。反应结束后,用蒸馏水洗涤产物,抽滤后烘干,得到无色块状小晶体,产率为 89%( $0.50\ \text{g}$ , 以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为基准)。

### 1.3 $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$ 的晶体结构测试

在偏光显微镜下选择大小约为  $0.05\ \text{mm}\times 0.02\ \text{mm}\times 0.02\ \text{mm}$  的透明单晶,用环氧树脂粘在玻璃丝上,然后将粘有单晶的玻璃丝安装在 Bruker SMART APEX-II CCD 单晶衍射仪上,再进行晶体结构数据的采集,入射波长为  $0.071\ 073\ \text{nm}$ ( $\text{Mo K}\alpha$  辐射),测试温度为  $296\ \text{K}$ ,收集  $3.13^\circ\sim 28.50^\circ$  范围内的衍射数据。数据经最小二乘法修正后用 SHELXL 程序<sup>[16]</sup>精修结构,从而获得晶体的最终结构。本工作测试的  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的晶体学数据列于表 1。

CCDC:1403665。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$ 的合成方法

文献<sup>[14]</sup>中合成  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的方法是通过在常温常压下的溶液反应进行的,采用  $\text{KF}$  和  $\text{BiF}_3$  为起始原料在氢氟酸中进行反应。我们首次直接以  $\text{KF}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为原料,在氢氟酸中通过水热反应( $230\ ^\circ\text{C}$ )合成出了化合物  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$ 。新的合成方法大大减少了氢氟酸的用量,而且直接得到了小晶体。

### 2.2 $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$ 的晶体结构分析

Zimina 等<sup>[14]</sup>根据 X 射线粉末衍射的结果,报道了  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的部分晶胞参数 ( $a=b=0.920\ 5\ \text{nm}$ ,  $c=0.625\ 8\ \text{nm}$ ,  $Z=2$ ),并未见报道其它晶胞参数,更未报道其单晶体结构图。我们重新合成了该化合物,

表 1  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的晶体学数据Table 1 Crystallographic data for  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$ 

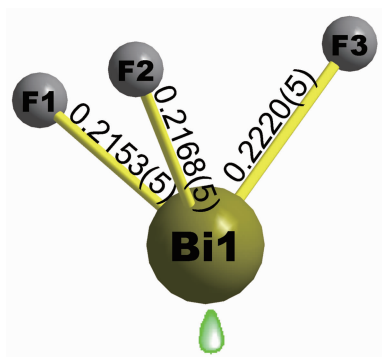
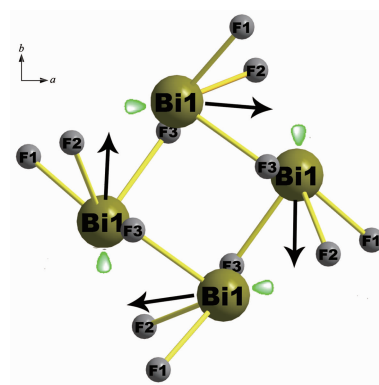
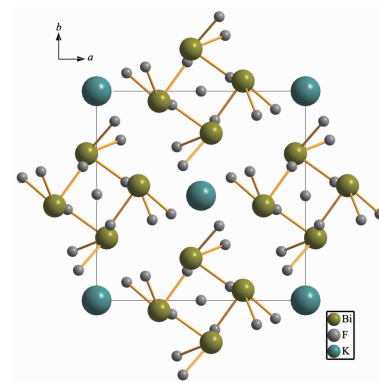
|                                                   |                             |                                                                   |                                                           |
|---------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Empirical formula                                 | $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$ | Index range                                                       | $-11 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 10, -7 \leq l \leq 7$ |
| Formula weight                                    | 1 122.02                    | Reflections collected                                             | 1 367                                                     |
| Crystal system                                    | Tetragonal                  | Independent reflections                                           | 519 ( $R_{\text{int}}=0.023$ 1)                           |
| Space group                                       | $I\bar{4}$                  | Completeness to $\theta=25.95^\circ$ / %                          | 100                                                       |
| $a$ / nm                                          | 0.920 27(19)                | Absorption correction                                             | None                                                      |
| $b$ / nm                                          | 0.920 27(19)                | Refinement method                                                 | Full-matrix least-squares on $F^2$                        |
| $c$ / nm                                          | 0.625 89(13)                | Data / restraints / parameters                                    | 519 / 0 / 42                                              |
| Volume / $\text{nm}^3$                            | 0.530 06(19)                | Goodness-of-fit on $F^2$                                          | 0.913                                                     |
| $Z$                                               | 2                           | Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                            | $R_1=0.018$ 4, $wR_2=0.030$ 4                             |
| $D_c$ / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )       | 7.03                        | $R$ indices (all data)                                            | $R_1=0.016$ 3, $wR_2=0.029$ 8                             |
| Absorption coefficient / $\text{mm}^{-1}$         | 66.754                      | Absolute structure parameter                                      | 0.010(17)                                                 |
| $F(000)$                                          | 936                         | Largest diff. peak and hole / ( $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ ) | 1 015 and -821                                            |
| $\theta$ range for data collection / ( $^\circ$ ) | 3.13~25.95                  |                                                                   |                                                           |

表 2  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的主要键长(nm)和键角( $^\circ$ )Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ) for  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$ 

|                 |            |                 |            |                 |            |
|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| Bi(1)-F(1)      | 0.215 3(5) | Bi(1)-F(2)      | 0.216 8(5) | Bi(1)-F(3)      | 0.222 0(5) |
| F(1)-Bi(1)-F(2) | 74.3(2)    | F(1)-Bi(1)-F(3) | 77.7(2)    | F(2)-Bi(1)-F(3) | 78.5(2)    |

并首次通过 X 射线单晶衍射技术测试了其单晶结构。文献<sup>[14]</sup>报道的通过粉末衍射得到的那些晶胞参数与我们这次采用单晶测得的相关晶胞参数( $a=b=0.920\ 27(19)\ \text{nm}$ ,  $c=0.625\ 89(13)$ ,  $Z=2$ , 表 1)比较一致, 而化合物的主要键长和键角列于表 2。

$\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  晶体的空间群为  $I\bar{4}$ , 属于四方晶系, 是非中心对称的结构。图 1 为  $\text{BiF}_3$  基团的结构图, 从图中可以看出, 每个 Bi 同时与 3 个 F 原子相连, 键长分别为  $0.215\ 3(5)$ ,  $0.216\ 8(5)$  和  $0.222\ 0(5)\text{nm}$ 。同时, 所形成的 3 个 Bi-F 键与  $\text{Bi}^{3+}$  的孤对电子(用绿色椭圆表示)共同组成畸变的  $[\text{BiF}_3]$  三角锥基团。图 2 为这些  $[\text{BiF}_3]$  基团的排列图, 其中箭头表示每个

图 1  $[\text{BiF}_3]$ 基团的结构图Fig.1 Structure of  $[\text{BiF}_3]$  polyhedron图 2 4 个  $[\text{BiF}_3]$ 基团的排列图Fig.2 Structure of four  $[\text{BiF}_3]$  polyhedra图 3  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的晶体结构图Fig.3 Structure of  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$

[BiF<sub>3</sub>]三角锥基团自身的偶极矩的指向,我们可以看到,图中 4 个[BiF<sub>3</sub>]基团的偶极矩指向有较大的互相抵消,但并没有完全抵消,从而导致了有一个净的极化指向。图 3 为 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 的晶体结构图,从图中我们可以看出,4 个[BiF<sub>3</sub>]基团包围着 1 个 F 原子,形成 1 个[Bi<sub>4</sub>F<sub>13</sub>]基团,而每个 K 原子则被 4 个[Bi<sub>4</sub>F<sub>13</sub>]基团包围着。每个[Bi<sub>4</sub>F<sub>13</sub>]基团的排列是一致的,因此在整个晶体中会有一个宏观上的净的极化指向。正是由于这个净的极化指向,才使得我们后来能观察到化合物粉末的非线性光学效应。

### 2.3 粉末 XRD 表征

图 4 是化合物 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 的粉末 XRD 图。其中,下部的“Experimental”是从合成反应实验直接得到的化合物所测试的 XRD 图,上部的“Calculated”是根据后来测得的单晶结构数据拟合出来的 XRD 图。

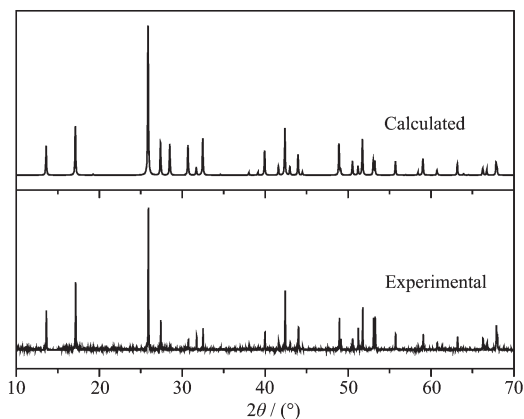


图 4 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 的粉末 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub>

从图中,可以看出化合物的粉末 XRD 与单晶数据拟合而成的 XRD 数据匹配得很好,表明我们从合成实验直接得到了纯度较高的化合物。

### 2.4 ATR-FTIR、Raman、UV-Vis-NIR 表征

图 5 是 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 粉末的 ATR-FTIR 光谱图,从图中可以看出,KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 在 4 000~700 cm<sup>-1</sup> (2.5~14 μm) 范围内都有很好的透过率。为了了解 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 粉末在更长波长范围内的准确的透光情况,我们测试了它的 Raman 光谱(图 6),发现在 400 cm<sup>-1</sup> 处有一个吸收峰,吸收截止边大约在 500 cm<sup>-1</sup> (20 μm)。图 7 是 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 的 UV-Vis 光谱图,从图中可以看出,化合物的紫外吸收截止边约为 292 nm,相对应的带隙约为 4.24 eV。这一数值远大于商用化的中红外非线性光学晶体材料 AgGaS<sub>2</sub> (2.73 eV)。因此,我们初步预测 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 将会有较高的激光损伤阈值。

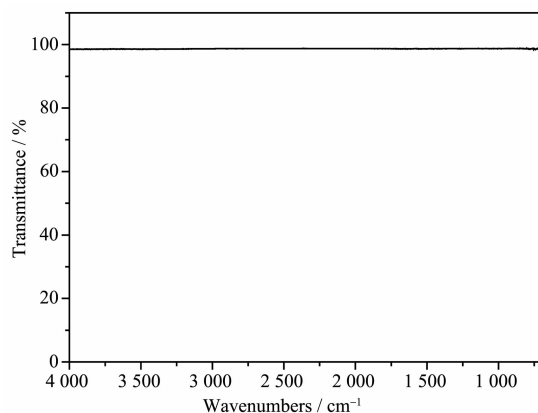


图 5 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 晶体粉末的 ATR-FTIR 光谱图

Fig.5 ATR-FTIR spectrum of KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> powders

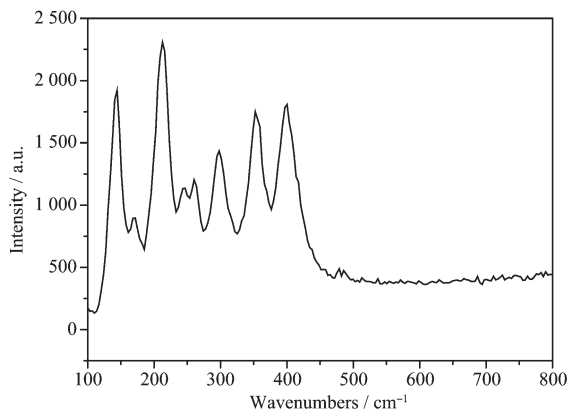


图 6 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 晶体粉末的 Raman 光谱图

Fig.6 Raman spectrum of KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> powders

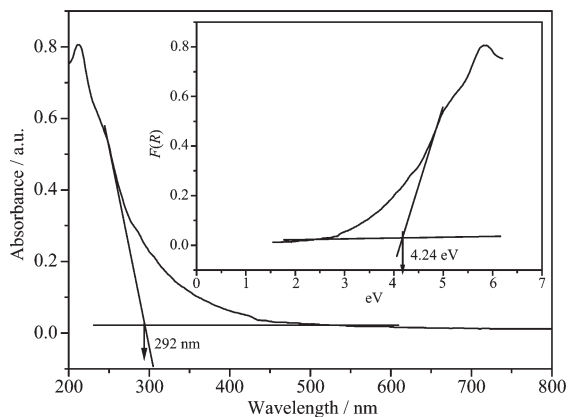


图 7 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 晶体粉末的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig.7 UV-Vis-NIR spectrum of KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> powders

基于 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 的所有光谱图,我们推测 KBi<sub>4</sub>F<sub>13</sub> 固体粉末的中红外透光范围可达 20 μm。至于其晶体的透光范围,还有待于进一步的晶体生长和测试。

### 2.5 非线性光学性质

我们采用 Kurtz-Perry 粉末倍频效应测试技术<sup>[17]</sup>

对  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的二阶非线性光学性质进行测试, 采用的标准物为  $\text{KDP}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ 。图 8 为化合物  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  和  $\text{KDP}$  的粒径大小分别与倍频效应强度的关系, 从图中我们可以看到, 化合物  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的尺寸大小在 20~150  $\mu\text{m}$  之间时, 随着粒径的增大, 倍频效应也在逐渐增强。当粒径达到 150  $\mu\text{m}$  和更大以后, 倍频效应的强度逐渐饱和。由此我们可以看出, 化合物  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的倍频效应是可以实现相位匹配的。 $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的粉末倍频效应强度约为  $\text{KDP}$  的一半。

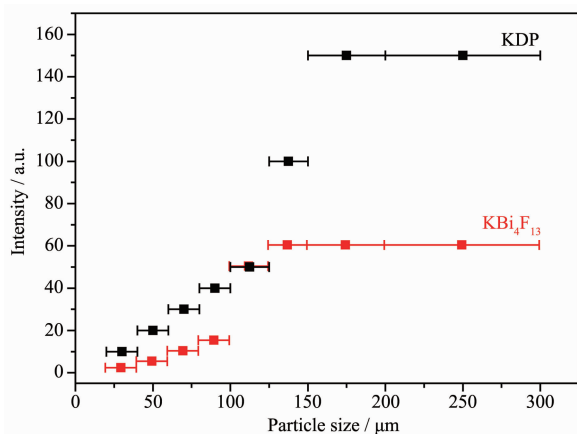


图 8  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  和  $\text{KDP}$  的粒径大小与 SHG 强度关系图  
Fig.8 Dependence of SHG intensity on the particle size of  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  and  $\text{KDP}$ , respectively

## 2.6 化合物的激光损伤阈值测试

由于我们所获得的该化合物的晶体尺寸的限制, 我们暂时无法直接测试晶体的激光损伤阈值, 所以我们采用文献的方法<sup>[15]</sup>测试了它的粉末的激光损伤阈值, 并在相同条件下测试了目前常用的商品化的红外非线性光学材料  $\text{AgGaS}_2$  的粉末的激光损伤阈值作为标准进行比较。测得  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的粉末的激光损伤阈值为  $120 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$  (1 064 nm, 5 ns)。而

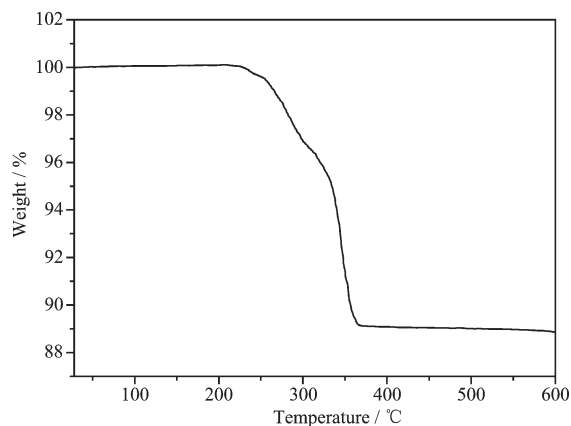


图 9  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的热失重谱图  
Fig.9 TG curve of  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$

在相同条件下测试的  $\text{AgGaS}_2$  标样的粉末的激光损伤阈值为  $5.2 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$  (1 064 nm, 5 ns)。前者远远高出后者很多倍。根据文献<sup>[15]</sup>对这种测试方法的结果的推断,  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的晶体应该具有比  $\text{AgGaS}_2$  晶体高很多的激光损伤阈值。

## 2.7 热稳定性

图 9 是化合物  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的热失重谱图。从图中我们发现化合物  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  直到加热到 220  $^{\circ}\text{C}$  左右, 才有明显的热分解现象。将  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  晶体暴露于空气中, 也没有出现明显的吸潮现象。

## 3 结 论

我们以  $\text{KF}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为原料, 在氢氟酸存在下通过水热合成反应得到了一种具有非中心对称结构的化合物  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的单晶, 首次通过 X-射线单晶衍射技术鉴定了该化合物的晶体结构, 首次测试了化合物  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的二阶非线性光学效应, 讨论了  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  的晶体结构与二阶非线性光学效应之间的关系, 测试了化合物的透光范围及其热稳定性。该化合物的确具有较高的激光损伤阈值, 其粉末激光损伤阈值为  $120 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 远远高于相同条件下测得的常用红外非线性光学材料  $\text{AgGaS}_2$  的值 ( $5 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 其粉末倍频效应强度约为  $\text{KDP}$  的一半, 粉末的红外透光范围可达 20  $\mu\text{m}$ , 热分解温度为 220  $^{\circ}\text{C}$  左右。

以上研究结果表明, 由于  $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$  具有很高的激光损伤阈值, 又有一定强度的倍频效应、适当的中红外透光范围以及较好的热稳定性, 因此很可能在某些重要的中红外激光领域具有潜在应用价值。而且我们相信, 通过晶体工程或分子工程的方法将可以在保持材料的高激光损伤阈值优点的同时, 使倍频效应强度得到提高, 从而获得更优秀的中红外波段非线性光学新晶体材料。

## 参考文献:

- [1] (a) Okorogu O, Mirov S B, Lee W, et al. *Opt. Commun.*, **1998**, **155**:307-312  
(b) Chemla D S, Kopeck P J, Robertson D S, et al. *Opt. Commun.*, 1971, **3**:29-31
- [2] Boyd G D, Kasper H M, McFee J H, et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **1972**, **8**:900-908
- [3] Boyd G D, Buehler E, Storz F G. *Appl. Phys. Lett.*, **1971**, **18**: 301-304

- [4] Halasyamani P S. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:3586-3592
- [5] Halasyamani P S, Poeppelmeier K R. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**:2753-2769
- [6] Ok K M, Halasyamani P S, Casanova D, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**18**:3176-3183
- [7] Marvel M R, Lesage J, Baek J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:13963-13969
- [8] Halasyamani P S, Poeppelmeier K R. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:8427-8428
- [9] Mao J G, Jiang H L, Kong F. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:8498-8510
- [10] ZHANG Jun-Jie (张俊杰), ZHANG Zhong-Han (张中晗), TAO Xu-Tang (陶绪堂). *J. Shandong Univ.: Nat. Sci.* (山东大学学报:理学版), **2011**,**46**(10):99-120
- [11] Zhang G, Qin J, Liu T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**,**95**: 2611041-2611043
- [12] Zhang Gang (张刚). *Thesis for the Doctorate of Wuhan University* (武汉大学博士学位论文), **2008**.
- [13] Huang Yin (黄印). *Thesis for the Doctorate of Wuhan University* (武汉大学博士学位论文), **2014**.
- [14] Zimina G V, Spiridonov F M, Zamanskaya A Y, et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1980**,**25**:791-793
- [15] Phanon D, Gautier-Luneau I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**:8488-8491
- [16] Sheldrick G M. *Acta Cryst.*, **2008**,**A64**:112-122
- [17] Kurtz S K, Perry T T. *J. Appl. Phys.*, **1968**,**39**:3798-4013