

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2018年10月11日 (11.10.2018)



(10) 国际公布号  
**WO 2018/184312 A1**

(51) 国际专利分类号:

*C30B 29/10* (2006.01)     *C30B 7/10* (2006.01)  
*C30B 15/00* (2006.01)     *C30B 7/04* (2006.01)  
*C30B 17/00* (2006.01)     *C01B 35/12* (2006.01)  
*C30B 11/00* (2006.01)     *G02F 1/355* (2006.01)  
*C30B 9/12* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/092331

(22) 国际申请日: 2017年7月10日 (10.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201710215337.8     2017年4月3日 (03.04.2017)     CN

(71) 申请人: 中国科学院新疆理化技术研究所 (XINJIANG TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS & CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国新疆维吾尔自治区乌鲁木齐北京南路40-1, Xinjiang 830011 (CN)。

(72) 发明人: 潘世烈(PAN, Shilie); 中国新疆维吾尔自治区乌鲁木齐北京南路40-1号, Xinjiang 830011 (CN)。 王雪飞(WANG, Xuefei); 中国新疆维吾尔

尔族自治区乌鲁木齐北京南路40-1号, Xinjiang 830011 (CN)。 张方方(ZHANG, Fangfang); 中国新疆维吾尔自治区乌鲁木齐北京南路40-1号, Xinjiang 830011 (CN)。 王颖(WANG, Ying); 中国新疆维吾尔自治区乌鲁木齐北京南路40-1号, Xinjiang 830011 (CN)。

(74) 代理人: 北京方安思达知识产权代理有限公司 (FASTA INTELLECTUAL PROPERTY LIMITED); 中国北京市海淀区中关村北二条13号院1号楼202室, Beijing 100190 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: COMPOUND CESIUM FLUOROBORATE, NON-LINEAR OPTICAL CRYSTAL OF CESIUM FLUOROBORATE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 化合物氟硼酸铯和氟硼酸铯非线性光学晶体及制备方法和用途

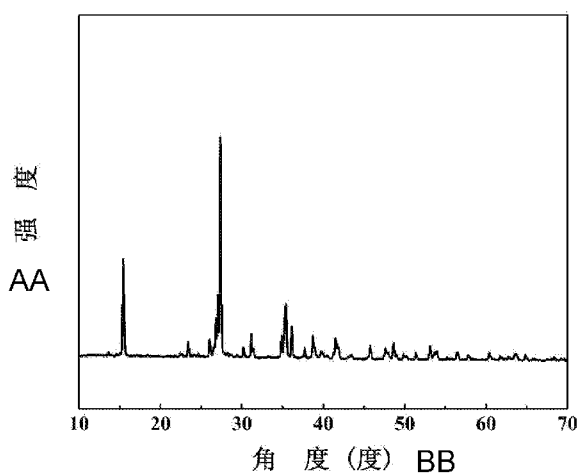


图1

AA Intensity  
BB Angle (degree)

(57) Abstract: A compound cesium fluoroborate, a non-linear optical crystal of cesium fluoroborate, a preparation method therefor and use thereof. Said compound, represented by the chemical formula  $CsB_4O_6F$ , has a molecular weight of 291.15 and a crystal structure, and is prepared by using solid phase synthesis or vacuum encapsulation. Said crystal, represented by the chemical formula  $CsB_4O_6F$ , has a molecular weight of 291.15, is an orthorhombic system, belongs to a space group  $Pna2_1$ , and has the cell parameters of  $a = 7.9241 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.3996 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.6638 \text{ \AA}$  and  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , and the unit cell volume of  $601.95 \text{ \AA}^3$ . The frequency doubling effect of the crystal is about twice that of  $KH_2PO_4$  (KDP), and the ultraviolet absorption edge is less than 190 nm. Growth of the crystal  $CsB_4O_6F$  is performed by using a melt method, high temperature solution method, vacuum encapsulation, hydrothermal method or room temperature solution method. Said crystal does not deliquesce in air and has good chemical stability, and thus can be used in all solid state lasers as an ultraviolet or deep ultraviolet non-linear optical crystal.

WO 2018/184312 A1

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

---

(57) 摘要: 化合物氟硼酸铯和氟硼酸铯非线性光学晶体及制备方法和用途, 所述化合物的化学式为CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F, 分子量为291.15, 为晶体结构, 采用固相合成法或真空封装法制成, 该晶体的化学式为CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F, 分子量为291.15, 属于正交晶系, 空间群为Pna2<sub>1</sub>, 晶胞参数为a=7.9241 Å, b=11.3996 Å, c=6.638 Å, α=β=γ=90°, 单胞体积为601.95 Å<sup>3</sup>。该晶体的倍频效应约为KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(KDP)的2倍, 紫外吸收边短于190nm。CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F采用熔体法, 高温熔液法, 真空封装法, 水热法或室温溶液法生长晶体, 该晶体在空气中不潮解, 化学稳定性好, 可作为紫外、深紫外非线性光学晶体在全固态激光器中获得应用。

## 化合物氟硼酸铯和氟硼酸铯非线性光学晶体及制备方法和用途

## 技术领域

本发明涉及一种化合物氟硼酸铯  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  和氟硼酸铯  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  非线性光学晶体及制备方法和用途。

## 背景技术

非线性光学晶体作为全固态激光器的重要部件，其研究一直受到国内外学者广泛关注，经过半个世纪的研究，已发现一系列性能优异的非线性光学晶体。可见光波段的代表性的非线性光学晶体有  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP)， $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) 等。在紫外波段，已经产业化的非线性光学晶体  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO)、 $\text{CsB}_3\text{O}_5$  (CBO)、 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (CLBO) 和  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) 等。但是在 200 nm 以下的深紫外波段，实用化的非线性光学晶体只有  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF)。由于该晶体生长周期长、含有剧毒 Be 元素、层状生长习性等，一定程度上限制了其应用。因此，探索具有更加优良性能的新型深紫外非线性光学晶体是十分有必要的。

本发明在此前的研究中，发明了化合物氟硼酸铵  $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$  和氟硼酸铵  $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$  非线性光学晶体，专利申请号 201611128283.3，本发明与氟硼酸铵  $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$  的主要区别在于， $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$  中  $\text{NH}_4^+$  与阴离子基团以氢键连接，而  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  中  $\text{Cs}^+$  与阴离子基团以离子键连接，从而导致两者结构，生长习性完全不同，且生长工艺关键参数，晶体性能等均与  $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$  不同。

## 发明内容

本发明目的在于，提供一种化合物氟硼酸铯，该化合物的化学式为  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ，分子量为 291.15，采用固相反应法或真空封装法制备。

本发明的另一个目的在于，提供氟硼酸铯  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  非线性光学晶体，该晶体的化学式为  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ，分子量为 291.15，晶体属正交晶系，空间群  $Pna2_1$ ，晶胞参数为  $a = 7.9241 \text{ \AA}$ ， $b = 11.3996 \text{ \AA}$ ， $c = 6.6638 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，单胞体积为  $601.95 \text{ \AA}^3$ 。

本发明再一个目的在于，提供氟硼酸铯  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  非线性光学晶体的制备方法，采用熔体法，高温熔液法，真空封装法，水热法或室温溶液法生长晶体。

本发明又一个目的在于，提供氟硼酸铯  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  非线性光学晶体的用途。

本发明所述的一种化合物氟硼酸铯，该化合物的化学式为  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ，分子量为 291.15，该化合物为晶体结构。

所述化合物氟硼酸铯的制备方法，采用固相合成法或真空封装法制备化合物，具体操作按下列步骤进行：

所述固相合成法制备化合物氟硼酸铯：

将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比  $\text{Cs} : \text{B} : \text{F} = 0.5-2 : 3-5 : 0.5-2$  混合均匀，装入铂金坩埚中，然后放入马弗炉，升温至  $350-600^\circ\text{C}$ ，恒温 3-96 小时，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ；所述含 Cs 化合物为  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 F 为化合物  $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 B 化合物为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{CsBF}_4$ 。

所述真空封装法制备化合物氟硼酸铯：

将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比 Cs : B : F = 0.5-2 : 3-5 : 0.5-2 混合均匀, 装入  $\Phi$  40mm 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到  $1 \times 10^{-3}$  Pa, 高温密封, 放入马弗炉中, 以 10-50°C 的速率升温至 350-600°C, 恒温 3-96 小时, 即得到化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F。所述含 Cs 化合物为 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CsBF<sub>4</sub>; 含 F 为化合物 CsF 或 CsBF<sub>4</sub>; 含 B 化合物为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 CsBF<sub>4</sub>。

一种氟硼酸铯非线性光学晶体, 该晶体的化学式为 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F, 分子量为 291.15, 晶体属正交晶系, 空间群为 *Pna2<sub>1</sub>*, 晶胞参数为  $a=7.9241\text{\AA}$ ,  $b=11.3996\text{\AA}$ ,  $c=6.6638\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 单胞体积为 601.95 $\text{\AA}^3$ 。

所述氟硼酸铯非线性光学晶体的制备方法, 采用熔体法, 高温熔液法, 真空封装法, 水热法或室温溶液法生长晶体;

所述熔体法生长氟硼酸铯非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行:

a、将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比 Cs : B : F = 0.5-2 : 3-5 : 0.5-2 混合均匀, 装入铂金坩埚, 然后放入马弗炉, 升温至 350-600°C, 恒温 3-96 小时, 即得到化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末, 所述含 Cs 化合物为 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CsBF<sub>4</sub>; 含 F 为化合物 CsF 或 CsBF<sub>4</sub>; 含 B 化合物为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 CsBF<sub>4</sub>;

b、将得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末装入洗净的铂金坩埚中, 放入马弗炉中, 以温度 20-40°C/h 的速率升温至 400-700°C, 恒温 7-15 小时, 得到混合熔体; 所述含 Cs 化合物为 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CsBF<sub>4</sub>; 含 F 为化合物 CsF 或 CsBF<sub>4</sub>; 含 B 化合物为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 CsBF<sub>4</sub>;

c、将步骤 b 的混合熔体以温度 0.1-5°C/h 降温速率降至 400-590°C, 以温度 0.2-2°C/h 的速率降温至 300-440°C, 再以温度 3-15°C/h 降温速率降至 30°C, 得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶;

d、采用提拉法在化合物熔体中生长晶体: 将步骤 c 得到的籽晶固定于籽晶杆上, 从步骤 b 制得的熔体的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm, 预热 5-60 分钟, 然后使籽晶没入液面 1-5mm, 通过晶体生长控制仪施加 2-30rpm 的晶转, 控制温度使熔体饱和, 以 1-3mm/天的速度提升籽晶, 恒温至晶体生长结束, 提出籽晶杆上的晶体, 以温度 0.2-2°C/h 的速率降温至 300-440°C, 再以温度 3-15°C/h 的速率降至 30°C, 即得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体;

或用泡生法在化合物熔体中生长晶体: 将步骤 c 得到的籽晶固定于籽晶杆上, 从步骤 b 制得的熔体的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm, 预热 5-60 分钟, 然后使籽晶没入液面 1-5mm, 以温度 0.1-0.7°C/h 的速率降温, 3-10 小时后, 将籽晶提升 1-2mm, 继续以温度 0.1-0.7°C/h 的速率降温至晶体生长结束, 提出籽晶杆上的晶体, 以温度 0.2-2°C/h 的速率降温至 300-440°C, 再以温度 3-15°C/h 的速率降至 30°C, 即得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体;

或用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体: 先将步骤 c 制备的籽晶放在坩埚底部, 然后

再将步骤 a 制备的化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  多晶放入坩埚中，将铂金坩埚密封，将生长炉温度升高至  $500\text{--}700^\circ\text{C}$ ，恒温 7–15 小时，调整坩埚位置，使接种温度在  $500\text{--}625^\circ\text{C}$ ，再以  $1\text{--}10\text{mm/天}$  的速度降低坩埚，同时，保持生长温度不变，待生长结束后，以温度  $0.2\text{--}2^\circ\text{C/h}$  的降温速率降至  $300\text{--}440^\circ\text{C}$ ，再以温度  $3\text{--}15^\circ\text{C/h}$  的速率降至  $30^\circ\text{C}$ ，取出铂金坩埚，即得到  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  非线性光学晶体。

所述高温熔液法生长氟硼酸铯非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行：

a、将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比  $\text{Cs}:\text{B}:\text{F}=0.5\text{--}2:3\text{--}5:0.5\text{--}2$  混合均匀，装入铂金坩埚，然后放入马弗炉，升温至  $350\text{--}600^\circ\text{C}$ ，恒温 3–96 小时，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  多晶粉末，所述含 Cs 化合物为  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 F 为化合物  $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 B 化合物为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{CsBF}_4$ ；

b、将步骤 a 得到的化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  多晶粉末与助熔剂按摩尔比  $1:0.1\text{--}0.5$  混合均匀，再装入洗净的铂金坩埚中，以温度  $35\text{--}45^\circ\text{C/h}$  的速率升温至  $400\text{--}700^\circ\text{C}$ ，恒温 7–15 小时，得到混合熔液；所述含 Cs 化合物为  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 F 为化合物  $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 B 化合物为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{CsBF}_4$ ；所述助熔剂为  $\text{CsF}$ ， $\text{H}_3\text{BO}_3$ ， $\text{B}_2\text{O}_3$ ， $\text{PbO}$  或  $\text{PbF}_2$ ；

c、制备籽晶：将步骤 b 制得的混合熔液置于单晶炉中，然后以温度  $0.1\text{--}5^\circ\text{C/h}$  降温速率降至  $350\text{--}610^\circ\text{C}$ ，以温度  $0.2\text{--}0.6^\circ\text{C/h}$  的速率降温至  $300\text{--}385^\circ\text{C}$ ，再以温度  $3\text{--}10^\circ\text{C/h}$  的降温速率降至  $30^\circ\text{C}$ ，得到  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  的籽晶；

d、生长晶体：将得到的  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  籽晶固定于籽晶杆上，从步骤 b 制得的混合熔液的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方  $1\text{mm}$ ，预热 10–25 分钟，然后使籽晶与液面接触，以温度  $0.1\text{--}2^\circ\text{C/h}$  的速率降温至晶体生长结束，将晶体提离熔液表面，然后以温度  $3\text{--}10^\circ\text{C/h}$  的速率降温至  $30^\circ\text{C}$ ，即得到  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  非线性光学晶体。

所述真空封装法生长氟硼酸铯非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行：

a、将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比  $\text{Cs}:\text{B}:\text{F}=0.5\text{--}2:3\text{--}5:0.5\text{--}2$  混合均匀，装入铂金坩埚中，然后放入马弗炉，以温度  $10\text{--}50^\circ\text{C}$  的速率升至温度  $350\text{--}600^\circ\text{C}$ ，恒温 3–96 小时，得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  多晶粉末，所述含 Cs 化合物为  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 F 为化合物  $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 B 化合物为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{CsBF}_4$ ；

b、将步骤 a 得到的化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  多晶粉末与助熔剂按摩尔比  $1:0.1\text{--}1$  混合均匀，再装入石英管中，以温度  $10\text{--}50^\circ\text{C/h}$  的速率升温至  $400\text{--}700^\circ\text{C}$ ，恒温 3–96 小时，然后以温度  $0.5\text{--}1.5^\circ\text{C/天}$  的速率降温至  $330\text{--}450^\circ\text{C}$ ，再以温度  $2\text{--}5^\circ\text{C/h}$  的速率降至  $30^\circ\text{C}$ ，切开石英管，即得到  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  非线性光学晶体，所述含 Cs 化合物为  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 F 为化合物  $\text{CsF}$ 、 $\text{CsBF}_4$  或  $\text{HF}$ ；含 B 化合物为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{CsBF}_4$ ；所述助熔剂为  $\text{CsF}$ ， $\text{H}_3\text{BO}_3$ ， $\text{B}_2\text{O}_3$ ， $\text{PbO}$  或  $\text{PbF}_2$ 。

所述水热法生长氟硼酸铯非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行：

a、将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比 Cs : B : F = 0.5-2 : 3-5 : 0.5-2 混合均匀，装入铂金坩埚中，然后放入马弗炉，升至温度 350-600℃，恒温 3-96 小时，得到产物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末，所述含 Cs 化合物 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CH<sub>3</sub>COOCs；含 F 化合物 CsF 或 HF；含 B 化合物 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；

b、将步骤 a 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末，置入 5-30mL 去离子水中溶解，将不完全溶解的混合物在温度 20-50℃ 下的超声波处理 5-30 分钟使其充分混合溶解；

c、将步骤 b 得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为 100mL 的高压反应釜的内衬中，并将反应釜旋紧密封；

d、将高压反应釜放置在恒温箱内，以温度 5-50℃/h 的速率升温至 150-350℃，恒温 3-15 天，再以温度 5-30℃/天的降温速率降至室温，即得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

所述室温溶液法生长氟硼酸铯非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行：

a、将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比 Cs : B : F = 0.5-2 : 3-5 : 0.5-2 混合均匀，装入铂金坩埚中，然后放入马弗炉，升至温度 350-600℃，恒温 3-96 小时，得到产物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末，所述含 Cs 化合物 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CH<sub>3</sub>COOCs；含 F 化合物 CsF 或 HF；含 B 化合物 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；

b、将步骤 a 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末，放入洗干净玻璃容器中，加入 20-100mL 的去离子水，然后超声波处理 5-60 分钟，使其充分混合溶解，然后加入 HF 和 CsOH 调节溶液 pH 值 8-11；

c、将步骤 b 中装有溶液的容器用称量纸封口，放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中，将封口扎小孔将蒸发速率控制为 0.2-2mL/天，在室温下静置 5-20 天；

d、待步骤 c 中的溶液在容器底部长出晶体颗粒，直至晶体颗粒大小不再明显变化，生长结束，得到籽晶；

e、将剩余溶液用定性滤纸将晶粒及溶液中的其它杂质过滤，选择质量较好的籽晶，用铂金丝固定籽晶，将其悬挂于过滤后的溶液中，将封口扎小孔将蒸发速率控制为 0.2-2mL / 天，在室温下静置生长 10-30 天，即可得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

所述氟硼酸铯非线性光学晶体在制备 Nd:YAG 激光器所输出的 1064nm 的基频光进行 2 倍频、3 倍频、4 倍频、5 倍频或 6 倍频的谐波光输出的用途。

所述氟硼酸铯非线性光学晶体在制备产生低于 200nm 的深紫外倍频光输出中的用途。

所述化合物氟硼酸铯非线性光学晶体在制备倍频发生器、上或下频率转换器或光参量振荡器中的用途。

本发明所述氟硼酸铯非线性光学晶体的制备方法，在制备混合熔体或混合溶液中所使用的氟硼酸铯多晶粉末，也可以用直接称取的原料代替，即将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比 Cs : B : F = 0.5-2 : 3-5 : 0.5-2 称取并混合均匀，所述含 Cs 化合物为 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CsBF<sub>4</sub>；含 F 为化合物 CsF 或 CsBF<sub>4</sub>；含 B 化合物为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

或 CsBF<sub>4</sub>。

本发明所述氟硼酸铯非线性光学晶体的制备方法，在制备过程中所用的容器为铂金坩埚，铱坩埚，陶瓷坩埚，石英管，锥形瓶，烧杯，内衬为聚四氟乙烯内衬或装有铂金套管的不锈钢内衬的水热釜。当容器为石英管时，密封之前需要抽真空，避免反应过程中原料挥发使石英管炸裂。当容器为锥形瓶或烧杯，须先用酸将容器清洗干净，再用去离子水润洗，晾干。

本发明所述氟硼酸铯非线性光学晶体的制备方法，在制备过程中所用的电阻炉为马弗炉或干燥箱。

采用本发明所述的氟硼酸铯非线性光学晶体的制备方法，通过该方法获得尺寸为厘米级的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体，使用大尺寸坩埚或容器，并延长晶体的生长周期，则可获得相应大尺寸的非线性光学晶体 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F，在该 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体的生长中晶体易长大透明无包裹，具有生长速度快，成本低，容易获得大尺寸晶体等优点。

采用本发明所述的氟硼酸铯非线性光学晶体的制备方法，获得的大尺寸 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体，根据晶体的结晶学数据，将晶体毛胚定向，按所需角度、厚度和截面尺寸切割晶体，将晶体的通光面抛光，即可作为非线性光学器件使用，该 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体具有较宽的透光波段，物化性能稳定，机械硬度大，不易碎裂和潮解，易于切割、抛光加工和保存等优点。

#### 附图说明

图 1 为本发明化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 的粉末 XRD 谱图，谱图与理论 XRD 图谱一致，证明了化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 的存在；

图 2 为本发明 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体的结构图；

图 3 为本发明 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体制作的非线性光学器件的工作原理图，其中 1 为激光器，2 为发出光束，3 为 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体，4 为出射光束，5 为滤波片。

#### 具体实施方式

以下结合实施例对本发明做进一步描述，需要说明的是，本发明不仅限于所列举出的实施例，任何在本发明基础上做出的改进都不违背本发明精神，本发明所用原料或设备，如无特殊说明，均是商业上可以购买得到的。

##### 实施例 1

制备化合物：

按反应式： $\text{CsF} + 2\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ，采用固相合成法合成化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F：

将 CsF，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按摩尔比 1:3 混合均匀，将 CsF，H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 按摩尔比 2:5 混合均匀，装入干净、无污染的体积为 28mL 的铂金坩埚中，升温至 350℃，恒温 96 小时，即得到化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F。

##### 实施例 2

制备化合物：

按反应式： $\text{CsF} + 4\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{CsB}_4\text{O}_6\text{F} + 6\text{H}_2\text{O} \uparrow$ ，采用固相反应法合成化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ：

将  $\text{CsF}$ ， $\text{H}_3\text{BO}_3$  按摩尔比 2:5 混合均匀，装入干净、无污染的体积为 28mL 的铂金坩埚中，升温至  $600^\circ\text{C}$ ，恒温 3 小时，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ 。

### 实施例 3

制备化合物：

按反应式： $12\text{CsHCO}_3 + 4\text{CsBF}_4 \rightarrow \text{CsB}_4\text{O}_6\text{F} + 15\text{CsF} + 6\text{H}_2\text{O} \uparrow + 12\text{CO}_2 \uparrow$ ，采用固相反应法合成化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ：

将  $\text{CsHCO}_3$ ， $\text{CsBF}_4$  按摩尔比 2:3 混合均匀，装入铂金坩埚，置于马弗炉中升温至  $450^\circ\text{C}$ ，恒温 56 小时，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ 。

### 实施例 4

制备化合物：

按反应式： $6\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 4\text{CsBF}_4 \rightarrow \text{CsB}_4\text{O}_6\text{F} + 15\text{CsF} + 6\text{CO}_2 \uparrow$ ，采用固相反应法合成化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ：

将  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ， $\text{CsBF}_4$  按摩尔比 2:3 混合均匀，装入铂金坩埚，置于马弗炉中升温至  $460^\circ\text{C}$ ，恒温 96 小时，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ 。

### 实施例 5

制备化合物：

按反应式： $12\text{CsNO}_3 + 4\text{CsBF}_4 \rightarrow \text{CsB}_4\text{O}_6\text{F} + 15\text{CsF} + 6\text{N}_2\text{O}_5$ ，采用固相合成法合成化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ：

将  $\text{CsNO}_3$ ， $\text{CsBF}_4$  按摩尔比 2:3 混合均匀，装入铂金坩埚，置于马弗炉中升温至  $470^\circ\text{C}$ ，恒温 96 小时，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ 。

### 实施例 6

制备化合物：

按反应式： $\text{CsF} + 2\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ，采用真空封装法合成化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ：

将  $\text{CsF}$ ， $\text{B}_2\text{O}_3$  按摩尔比 1:3 混合均匀，装入  $\Phi 40\text{mm}$  的石英管中，将石英管抽真空，真空度达到  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，用火焰枪真空封装，放入马弗炉中，以  $50^\circ\text{C}$  的速率升温至  $350^\circ\text{C}$ ，恒温 96 小时，温度降至室温后打开石英管，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ 。

### 实施例 7

制备化合物：

按反应式： $\text{CsF} + 4\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{CsB}_4\text{O}_6\text{F} + 6\text{H}_2\text{O} \uparrow$ ，采用真空封装法合成化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ：

将  $\text{CsF}$ ， $\text{B}_2\text{O}_3$  按摩尔比 2:5 混合均匀，装入  $\Phi 40\text{mm}$  的石英管中，将石英管抽真空，真空度达到  $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，用火焰枪真空封装，放入马弗炉中，以  $10^\circ\text{C}$  的速率升温至  $600^\circ\text{C}$ ，恒温 96 小时，温度降至室温后打开石英管，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ 。

### 实施例 8

制备化合物：

按反应式： $12\text{CsHCO}_3 + 4\text{CsBF}_4 \rightarrow \text{CsB}_4\text{O}_6\text{F} + 15\text{CsF} + 6\text{H}_2\text{O} \uparrow + 12\text{CO}_2 \uparrow$ ，采用真空封装

法合成化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F:

将 CsHCO<sub>3</sub>, CsBF<sub>4</sub> 按摩尔比 2:3 混合均匀, 装入 Φ 40mm 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 1×10<sup>-3</sup>Pa, 高温密封后置于马弗炉中, 以 6℃/h 的速率升温至 470℃, 恒温 72 小时, 即得到化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F。

#### 实施例 9

制备化合物:

按反应式:  $6\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 4\text{CsBF}_4 \rightarrow \text{CsB}_4\text{O}_6\text{F} + 15\text{CsF} + 6\text{CO}_2 \uparrow$ , 采用真空封装法合成化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F:

将 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsBF<sub>4</sub> 按摩尔比 2:3 混合均匀, 装入 Φ 40mm 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 1×10<sup>-3</sup>Pa, 高温密封后置于马弗炉中, 以 5℃/h 的速率升温至 460℃, 恒温 72 小时, 即得到化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F。

#### 实施例 10

制备化合物:

按反应式:  $12\text{CsNO}_3 + 4\text{CsBF}_4 \rightarrow \text{CsB}_4\text{O}_6\text{F} + 15\text{CsF} + 6\text{N}_2\text{O}_5$ , 采用真空封装法合成化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F:

将 CsNO<sub>3</sub>, CsBF<sub>4</sub> 按摩尔比 2:3 混合均匀, 装入 Φ 40mm 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 1×10<sup>-3</sup>Pa, 高温密封后置于马弗炉中, 以 4℃/h 的速率升温至 450℃, 恒温 72 小时, 即得到化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F。

#### 实施例 11

高温熔液法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体:

依据实施例 1 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 与助熔剂为 CsF 按摩尔比 1:0.1 混合均匀, 装入洗净的铂金坩埚, 放入单晶生长炉中, 以温度 35℃/h 的速率升温至 400℃, 恒温 7 小时, 得到混合熔液;

制备籽晶: 将制得的混合熔液置于单晶炉中, 以温度 0.1℃/h 的速率降温至 350℃, 以温度 0.2℃/h 的速率降温至 300℃, 再以温度 3℃/h 的速率降至 30℃, 得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶;

生长晶体: 将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上, 从装有制得的混合熔液的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm, 预热 10 分钟, 然后使籽晶与液面接触, 以温度 0.1℃/h 的速率降温至晶体生长结束, 提出籽晶杆上的晶体, 再以温度 3℃/h 的速率降至 30℃, 即获得尺寸为 12mm×13mm×16mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 12

高温熔液法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体:

依据实施例 2 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 与助熔剂为 PbF<sub>2</sub> 按摩尔比 1:0.5 混合, 放入单晶生长炉中, 以温度 45℃/h 的速率升温至 700℃, 恒温 15 小时, 得到混合熔液;

制备籽晶: 将制得的混合熔液置于单晶炉中, 以温度 5℃/h 的速率降温至 610℃, 以温度 0.6℃/h 的速率降温至 385℃, 再以温度 10℃/h 的速率降至 30℃, 得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体的籽晶;

生长晶体：将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上，从装有制得的混合熔液的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm，预热 25 分钟，然后使籽晶与液面接触，以温度 2°C/h 的速率降温至晶体生长结束，提出籽晶杆上的晶体，再以温度 10°C/h 的速率降至 30°C，即获得尺寸为 15mm×17mm×18mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 13

高温熔液法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体：

将依据实施例 3 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 与助熔剂为 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按摩尔比 1：0.5 混合装入洗净的铂金坩埚，放入单晶生长炉中，以温度 40°C/h 的速率升温至 690°C，恒温 10 小时，得到混合熔液；

制备籽晶：将制得的混合熔液置于单晶炉中，以温度 3°C/h 的速率降温至 580°C，以温度 0.6°C/h 的速率降温至 330°C，再以温度 8°C/h 的速率降至 30°C，得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体的籽晶；

生长晶体：将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上，从装有制得的混合熔液的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm，预热 20 分钟，然后使籽晶与液面接触，以温度 0.3°C/h 的速率降温至晶体生长结束，提出籽晶杆上的晶体，以温度 8°C/h 的速率降至 30°C，即获得尺寸为 12mm×15mm×19mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 14

高温熔液法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体：

依据实施例 4 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 与助熔剂为 PbO 按摩尔比 1：0.2 混合装入铂金坩埚，放入单晶生长炉中，以温度 35°C/h 的速率升温至 660°C，恒温 8 小时，得到混合熔液；

制备籽晶：将制得的混合熔液置于单晶炉中，以温度 2°C/h 的速率降温至 575°C，以温度 0.2°C/h 的速率降温至 380°C，再以温度 7°C/h 的速率降至 30°C，得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶；

生长晶体：将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上，从装有制得的混合熔液的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm，预热 25 分钟，然后使籽晶与液面接触，以温度 0.1°C/h 的速率降温至晶体生长结束，提出籽晶杆上的晶体，以温度 7°C/h 的速率降至 30°C，即获得尺寸为 10mm×12mm×15mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 15

高温熔液法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体：

按摩尔比 CsF:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>=1:4 称取原料，与助熔剂为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 按摩尔比 1：0.4 混合装入铂金坩埚，放入单晶生长炉中，以温度 37°C/h 的速率升温至 665°C，恒温 7 小时，得到混合熔液；

制备籽晶：将制得的混合熔液置于单晶炉中，以温度 2.4°C/h 的速率降温至 570°C，以温度 0.15°C/h 的速率降温至 385°C，再以温度 7.5°C/h 的速率降至 30°C，得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶；

生长晶体：将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上，从装有制得的混合熔液的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm，预热 20 分钟，然后使籽晶与液面接触，以温度 0.15°C/h 的速率降温至晶体生长结束，提出籽晶杆上的晶体，再以温度 7.5°C/h 的速率降至 30°C，即获得尺寸为 13mm×14mm×16mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

## 实施例 16

真空封装法生长 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体:

依据实施例 6 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 与助熔剂为 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按摩尔比 1 : 0.1 混合, 装入 Φ 40mm 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 1×10<sup>-3</sup>Pa, 用火焰枪真空封装, 放入马弗炉中, 以温度 10°C/h 的速率升温至 400°C, 恒温 3 小时, 然后以温度 0.5°C/天的速率降温至 330°C, 再以温度 2°C/h 的速率降至 30°C, 切开石英管, 即获得尺寸为 13mm×16mm×21mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

## 实施例 17

真空封装法生长 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体:

将依据实施例 7 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 与助熔剂为 CsF 按摩尔比 1 : 1 混合, 装入 Φ 40mm 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 1×10<sup>-3</sup>Pa, 用火焰枪真空封装, 放入马弗炉中, 以温度 50°C/h 的速率升温至 700°C, 恒温 96 小时, 然后以温度 1.5°C/天的速率降温至 450°C, 再以温度 5°C/h 的速率降至 30°C, 切开石英管, 即获得尺寸为 15mm×18mm×23mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

## 实施例 18

真空封装法生长 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体:

将依据实施例 8 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 与助熔剂为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 按摩尔比 1 : 0.3 混合, 装入 Φ 40mm 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 1×10<sup>-3</sup>Pa, 用火焰枪真空封装, 放入马弗炉中, 以温度 35°C/h 的速率升温至 500°C, 恒温 50 小时, 然后以温度 0.5°C/天的速率降温至 430°C, 再以温度 4°C/h 的速率降至 30°C, 切开石英管, 即获得尺寸为 14mm×16mm×17mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

## 实施例 19

真空封装法生长 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体:

将依据实施例 9 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 与助熔剂为 PbO 按摩尔比 1 : 0.4 混合, 装入 Φ 40mm 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 1×10<sup>-3</sup>Pa, 用火焰枪真空封装, 放入马弗炉中, 以温度 32°C/h 的速率升温至 520°C, 恒温 52 小时, 然后以温度 0.8°C/天的速率降温至 435°C, 再以温度 4.5°C/h 的速率降至 30°C, 切开石英管, 即获得尺寸为 14mm×16mm×17mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

## 实施例 20

真空封装法生长 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体:

按 CsF:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>=1:4 称取原料, 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 与助熔剂为 PbF<sub>2</sub> 按摩尔比 1 : 0.5 混合, 装入 Φ 40mm 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 1×10<sup>-3</sup>Pa, 用火焰枪真空封装, 放入马弗炉中, 以温度 37°C/h 的速率升温至 510°C, 恒温 96 小时, 然后以温度 1.2°C/天的速率降温至 445°C, 再以温度 3.5°C/h 的速率降至 30°C, 切开石英管, 即获得尺寸为 14mm×16mm×17mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

## 实施例 21

提拉法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体:

将依据实施例 10 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 装入洗净的铂金坩埚, 放入马弗炉中, 以温度 40°C/h 的速率升温至 700°C, 恒温 15 小时, 得到混合熔体;

将得到的混合熔体以温度 5°C/h 的速率降温至 590°C, 以温度 2°C/h 的速率降温至 440°C, 再以 15°C/h 的速率降至 30°C, 得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶;

将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上, 从装有制得的混合熔体的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm, 预热 5 分钟, 然后使籽晶没入液面 5mm, 通过晶体生长控制仪施加 30rpm 的晶转, 控制温度使熔体饱和, 以 3mm/天的速度提升籽晶, 恒温至晶体生长结束, 提出籽晶杆上的晶体, 以温度 2°C/h 的速率降温至 440°C, 再以温度 15°C/h 的速率降至 30°C, 即获得尺寸为 12mm×15mm×16mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 22

提拉法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体:

依据实施例 2 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 装入铂金坩埚, 放入单晶生长炉中, 以温度 20°C/h 的速率升温至 400°C, 恒温 7 小时, 得到混合熔体;

将得到的混合熔体以温度 0.1°C/h 的速率降温至 400°C, 以温度 0.2°C/h 的速率降温至 300°C, 再以 3°C/h 的速率降至 30°C, 得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶;

将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上, 从装有制得的熔体的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm, 预热 5 分钟, 然后使籽晶没入液面 1mm, 通过晶体生长控制仪施加 2rpm 的晶转, 控制温度使熔体饱和, 以 1mm/天的速度提升籽晶, 恒温至晶体生长结束, 提出籽晶杆上的晶体, 以温度 0.2°C/h 的速率降温至 300°C, 再以温度 3°C/h 的速率降至 30°C, 即获得尺寸为 11mm×14mm×15mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 23

提拉法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体:

按 CsF:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>=1:4 称取原料, 装入洗净的铂金坩埚, 放入马弗炉中, 以温度 30°C/h 的速率升温至 650°C, 恒温 12 小时, 得到混合熔体;

将得到的混合熔体以温度 4°C/h 的速率降温至 580°C, 以温度 1°C/h 的速率降温至 440°C, 再以 6°C/h 的速率降至 30°C, 得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶;

将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上, 从装有制得的熔体的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm, 预热 15 分钟, 然后使籽晶没入液面 3mm, 通过晶体生长控制仪施加 8rpm 的晶转, 控制温度使熔体饱和, 以 3mm/天的速度提升籽晶, 恒温至晶体生长结束, 提出籽晶杆上的晶体, 以温度 1°C/h 的速率降温至 440°C, 再以温度 6°C/h 的速率降至 30°C, 即获得尺寸为 17mm×19mm×20mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 24

采用坩埚下降法生长 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体:

依据实施例 4 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 装入铂金坩埚, 放入单晶生长炉中, 以温度 20°C/h 的速率升温至 700°C, 恒温 15 小时, 得到的混合熔体;

将得到的混合熔体以温度 5°C/h 的速率降温至 590°C，以温度 2°C/h 的速率降温至 440°C，再以 15°C/h 的速率降至 30°C，取出铂金坩埚，得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶；

将得到的籽晶放在铂金坩埚的底部，然后将得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 放入铂金坩埚中，将铂金坩埚密封并置于坩埚下降炉中，升温至 700°C，保温 15 小时，调整铂金坩埚位置，使接种温度在 625°C，再以 10mm/天的速度降低铂金坩埚，同时，保持生长温度不变，待生长结束后，以温度 2°C/h 的速率降温至 440°C，再以 15°C/h 的速率降至 30°C，取出铂金坩埚，即得到尺寸为 18mm×23mm×24mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 25

采用坩埚下降法生长 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体：

依据实施例 5 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 装入铂金坩埚，放入单晶生长炉中，以温度 40°C/h 的速率升温至 675°C，恒温 7 小时，得到混合熔体；

将得到的混合熔体以温度 0.1°C/h 的速率降温至 575°C，以温度 1.5°C/h 的速率降温至 380°C，再以 12°C/h 的速率降至 30°C，取出铂金坩埚，得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶；

将得到的籽晶放在铂金坩埚的底部，然后将得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 放入铂金坩埚中，将铂金坩埚密封并置于坩埚下降炉中，升温至 500°C，保温 7 小时，调整铂金坩埚位置，使接种温度在 500°C，再以 1mm/天的速度降低铂金坩埚，同时，保持生长温度不变，待生长结束后，以温度 0.2°C/h 的速率降温至 300°C，再以温度 3°C/h 的速率降至 30°C，取出铂金坩埚，即得到尺寸为 19mm×22mm×23mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 26

采用坩埚下降法生长 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体：

按 CsF:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:2 称取原料，装入铂金坩埚，放入马弗炉中，以温度 30°C/h 的速率升温至 680°C，恒温 24 小时，得到混合熔体；

将得到的混合熔体以温度 3°C/h 的速率降温至 570°C，以温度 1°C/h 的速率降温至 350°C，再以温度 15°C/h 的速率降至 30°C，取出铂金坩埚，得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶；

将得到的籽晶放在铂金坩埚的底部，然后将得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 放入铂金坩埚中，将铂金坩埚密封并置于坩埚下降炉中，升温至 680°C，保温 12 小时，调整铂金坩埚位置，使接种温度在 550°C，再以 5mm/天的速度降低铂金坩埚，同时，保持生长温度不变，待生长结束后，以温度 1°C/h 的速率降温至 350°C，再以温度 15°C/h 的速率降至 30°C，取出铂金坩埚，即得到尺寸为 15mm×16mm×23mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 27

泡生法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体：

依据实施例 2 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 装入铂金坩埚，放入单晶生长炉中，以温度 40°C/h 的速率升温至 630°C，恒温 18 小时，得到混合熔体；

将得到的混合熔体以温度 5°C/h 的速率降温至 565°C，以温度 2°C/h 的速率降温至 380°C，再以温度 8°C/h 的速率降至 30°C，得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶；

将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上，从装有制得的熔体的晶体生长炉顶部将籽晶下

降至液面上方 1mm，预热 60 分钟，然后使籽晶浸没液面 5mm，以温度 0.7℃/h 的速率降温，3 小时后，将籽晶提升 2mm，继续以温度 0.7℃/h 的速率降温至晶体生长结束，提出籽晶杆上的晶体，以温度 2℃/h 的速率降温至 440℃，再以温度 15℃/h 的速率降至 30℃，即获得尺寸为 4mm×6mm×9mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 28

泡生法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体：

将依据实施例 3 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 装入铂金坩埚，放入单晶生长炉中，以温度 20℃/h 的速率升温至 640℃，恒温 24 小时，得到混合熔体；

将得到的混合熔体以温度 6℃/h 的速率降温至 560℃，以温度 1.8℃/h 的速率降温至 390℃，再以温度 3.5℃/h 的速率降至 30℃，得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶；

用泡生法在化合物熔体中生长晶体：将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上，从装有制得的熔体的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm，预热 5 分钟，然后使籽晶浸没液面 1mm，以温度 0.1℃/h 的速率降温，10 小时后，将籽晶提升 1mm，继续以温度 0.1℃/h 的速率降温至晶体生长结束，提出籽晶杆上的晶体，以温度 0.2℃/h 的速率降温至 300℃，再以温度 3℃/h 的速率降至 30℃，即获得尺寸为 13mm×18mm×24mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 29

室温溶液法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体：

依据实施例 1 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 放入洗干净玻璃容器中，加入 100mL 的去离子水，然后超声波处理 5 分钟，使其充分混合溶解，然后加入 HF 和 CsOH 调节溶液 pH 值 8；

将装有溶液的容器用称量纸封口，放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中，将封口扎小孔将蒸发速率控制为 2mL/天，静置 5 天；

待溶液在容器底部长出晶体颗粒，直至晶体颗粒大小不再明显变化，生长结束，得到籽晶；

将剩余溶液用定性滤纸将晶粒及溶液中的其它杂质过滤，选择质量较好的籽晶，用铂金丝固定籽晶，将其悬挂于过滤后的溶液中，将封口扎小孔将蒸发速率控制为 2mL/天，在室温下静置 30 天，即获得尺寸为 8mm×14mm×17mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 30

室温溶液法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体：

按 CsF:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:2 称取原料，放入洗干净玻璃容器中，加入 20mL 的去离子水，然后超声波处理 30 分钟，使其充分混合溶解，然后加入 HF 和 CsOH 调节溶液 pH 值 11；

将装有溶液的容器用称量纸封口，放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中，将封口扎小孔将蒸发速率控制为 0.2mL/天，静置 20 天；

待溶液在容器底部长出晶体颗粒，直至晶体颗粒大小不再明显变化，生长结束，得到籽晶；

将剩余溶液用定性滤纸将晶粒及溶液中的其它杂质过滤，用铂金丝固定籽晶，将其悬挂于过滤后的溶液中，将封口扎小孔将蒸发速率控制为 0.2mL/天，在室温下静置 30 天，即获

得尺寸为 4mm×8mm×9mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 31

水热法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体：

依据实施例 1 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 置入 5mL 去离子水，将不完全溶解的混合物在温度为 20℃ 下的超声波中处理 5 分钟，使其充分混合；

将混合溶液转入到干净、无污染的体积为 100mL 的高压反应釜的内衬中，并将反应釜旋紧密封；

将高压反应釜放置在恒温箱内，按温度 50℃/h 的速率升温至 350℃，恒温 3 天，再以温度 5℃/天的降温速率降至室温，打开高压反应釜，即获得尺寸为 8mm×9mm×15mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 32

水热法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体：

按 CsF:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>=1:4 称取原料，置入 30mL 去离子水，将不完全溶解的混合物在温度为 50℃ 下的超声波中处理 30 分钟，使其充分混合；

将混合溶液转入到干净、无污染的体积为 100mL 的高压反应釜的内衬中，并将反应釜旋紧密封；

将高压反应釜放置在恒温箱内，按温度 5℃/h 的速率升温至 150℃，恒温 15 天，再以温度 30℃/天的降温速率降至室温，打开高压反应釜，即获得尺寸为 22mm×24mm×27mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 33

水热法合成 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体：

依据实施例 2 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 置入 8mL 去离子水，将不完全溶解的混合物在温度为 45℃ 下的超声波中处理 30 分钟，使其充分混合；

将混合物转入到干净、无污染的体积为 100mL 的高压反应釜的内衬中，并将反应釜旋紧密封；

将高压反应釜放置在恒温箱内，按温度 40℃/h 的速率升温至 330℃，恒温 10 天，再以温度 8℃/天的降温速率降至室温，打开高压反应釜，即获得尺寸为 12mm×18mm×20mm 的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体。

#### 实施例 34

将实施例 1-33 所得的任意 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体按相匹配方向加工，按附图 3 所示安置在 3 的位置上，在室温下，用调 Q-Nd:YAG 激光器作光源，入射波长为 1064nm，由调 Q-Nd:YAG 激光器 1 发出波长为 1064nm 的红外光束 2 射入 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 单晶 3，产生波长为 532nm 的绿色倍频光，输出强度约为同等条件 KDP 的 2 倍。

#### 实施例 35

将实施例 1-33 所得的任意 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体按相匹配方向加工，按附图 3 所示安置在 3 的位置上，在室温下，用调 Q Nd:YAG 激光器作光源，入射波长为 532nm，由调 Q 的 Nd:YAG 激

光器 1 发出波长为 532nm 的红外光束 2 射入 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 单晶 3，产生波长为 266nm 的倍频光，输出强度约为同等条件 BBO 的 0.5 倍。

#### 实施例 36

将实施例 1-33 所得的任意 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 晶体按相匹配方向加工，按附图 3 所示安置在 3 的位置上，在室温下，用调 Q-Nd:YAG 激光器作光源，入射波长为 355nm，由调 Q-Nd:YAG 激光器 1 发出波长为 355nm 的红外光束 2 射入 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 单晶 3，可观察到波长为 177.3 nm 的深紫外倍频光输出。

## 权利要求

1、一种化合物氟硼酸铯，其特征在于该化合物的化学式为  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ，分子量为 291.15，该化合物为晶体结构。

2、一种权利要求 1 所述的化合物氟硼酸铯的制备方法，其特征在于采用固相合成法或真空封装法制备化合物，具体操作按下列步骤进行：

所述固相合成法制备化合物氟硼酸铯：

将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比  $\text{Cs}:\text{B}:\text{F}=0.5-2:3-5:0.5-2$  混合均匀，装入铂金坩埚中，然后放入马弗炉，升温至  $350-600^\circ\text{C}$ ，恒温 3-96 小时，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ；所述含 Cs 化合物为  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 F 为化合物  $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 B 化合物为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{CsBF}_4$ ；

所述真空封装法制备化合物氟硼酸铯：

将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比  $\text{Cs}:\text{B}:\text{F}=0.5-2:3-5:0.5-2$  混合均匀，装入  $\Phi 40\text{mm}$  的石英管中，将石英管抽真空，真空度达到  $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ ，高温密封，放入马弗炉中，以  $10-50^\circ\text{C}$  的速率升温至  $350-600^\circ\text{C}$ ，恒温 3-96 小时，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ 。所述含 Cs 化合物为  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 F 为化合物  $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 B 化合物为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{CsBF}_4$ 。

3、一种氟硼酸铯非线性光学晶体，其特征在于该晶体的化学式为  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ，分子量为 291.15，晶体属正交晶系，空间群为  $Pna2_1$ ，晶胞参数为  $a=7.9241\text{\AA}$ ， $b=11.3996\text{\AA}$ ， $c=6.6638\text{\AA}$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，单胞体积为  $601.95\text{\AA}^3$ 。

4、一种权利要求 3 所述的氟硼酸铯非线性光学晶体的制备方法，其特征在于采用熔体法，高温熔液法，真空封装法，水热法或室温溶液法生长晶体；

所述熔体法生长氟硼酸铯非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行：

a、将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比  $\text{Cs}:\text{B}:\text{F}=0.5-2:3-5:0.5-2$  混合均匀，装入铂金坩埚，然后放入马弗炉，升温至  $350-600^\circ\text{C}$ ，恒温 3-96 小时，即得到化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  多晶粉末，所述含 Cs 化合物为  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 F 为化合物  $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 B 化合物为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{CsBF}_4$ ；

b、将得到的化合物  $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$  多晶粉末装入洗净的铂金坩埚中，放入马弗炉中，以温度  $20-40^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率升温至  $400-700^\circ\text{C}$ ，恒温 7-15 小时，得到混合熔体；所述含 Cs 化合物为  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 F 为化合物  $\text{CsF}$  或  $\text{CsBF}_4$ ；含 B 化合物为  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{CsBF}_4$ ；

c、将步骤 b 的混合熔体以温度 0.1–5°C/h 降温速率降至 400–590°C，以温度 0.2–2°C/h 的速率降温至 300–440°C，再以温度 3–15°C/h 降温速率降至 30°C，得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶；

d、采用提拉法在化合物熔体中生长晶体：将步骤 c 得到的籽晶固定于籽晶杆上，从步骤 b 制得的熔体的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm，预热 5–60 分钟，然后使籽晶没入液面 1–5mm，通过晶体生长控制仪施加 2–30rpm 的晶转，控制温度使熔体饱和，以 1–3mm/天的速度提升籽晶，恒温至晶体生长结束，提出籽晶杆上的晶体，以温度 0.2–2°C/h 的速率降温至 300–440°C，再以温度 3–15°C/h 的速率降至 30°C，即得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体；

或用泡生法在化合物熔体中生长晶体：将步骤 c 得到的籽晶固定于籽晶杆上，从步骤 b 制得的熔体的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm，预热 5–60 分钟，然后使籽晶没入液面 1–5mm，以温度 0.1–0.7°C/h 的速率降温，3–10 小时后，将籽晶提升 1–2mm，继续以温度 0.1–0.7°C/h 的速率降温至晶体生长结束，提出籽晶杆上的晶体，以温度 0.2–2°C/h 的速率降温至 300–440°C，再以温度 3–15°C/h 的速率降至 30°C，即得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体；

或用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体：先将步骤 c 制备的籽晶放在坩埚底部，然后再将步骤 a 制备的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶放入坩埚中，将铂金坩埚密封，将生长炉温度升高至 500–700°C，恒温 7–15 小时，调整坩埚位置，使接种温度在 500–625°C，再以 1–10mm/天的速度降低坩埚，同时，保持生长温度不变，待生长结束后，以温度 0.2–2°C/h 的降温速率降至 300–440°C，再以温度 3–15°C/h 的速率降至 30°C，取出铂金坩埚，即得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体；

所述高温熔液法生长氟硼酸铯非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行：

a、将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比 Cs : B : F = 0.5–2 : 3–5 : 0.5–2 混合均匀，装入铂金坩埚，然后放入马弗炉，升温至 350–600°C，恒温 3–96 小时，即得到化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末，所述含 Cs 化合物为 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CsBF<sub>4</sub>；含 F 为化合物 CsF 或 CsBF<sub>4</sub>；含 B 化合物为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 CsBF<sub>4</sub>；

b、将步骤 a 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末与助熔剂按摩尔比 1 : 0.1–0.5 混合均匀，再装入洗净的铂金坩埚中，以温度 35–45°C/h 的速率升温至 400–700°C，恒温 7–15 小时，得到混合熔液；所述含 Cs 化合物为 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CsBF<sub>4</sub>；含 F 为化合物 CsF 或 CsBF<sub>4</sub>；含 B 化合物为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 CsBF<sub>4</sub>；所述助熔剂为 CsF，H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，PbO 或 PbF<sub>2</sub>；

c、制备籽晶：将步骤 b 制得的混合熔液置于单晶炉中，然后以温度 0.1–5°C/h 降温速率降至 350–610°C，以温度 0.2–0.6°C/h 的速率降温至 300–385°C，再以温度 3–10°C/h 的降

温速率降至 30°C，得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 的籽晶；

d、生长晶体：将得到的 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 籽晶固定于籽晶杆上，从步骤 b 制得的混合熔液的晶体生长炉顶部将籽晶下降至液面上方 1mm，预热 10-25 分钟，然后使籽晶与液面接触，以温度 0.1-2°C/h 的速率降温至晶体生长结束，将晶体提离熔液表面，然后以温度 3-10°C/h 的速率降温至 30°C，即得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体；

所述真空封装法生长氟硼酸铯非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行：

a、将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比 Cs : B : F = 0.5-2 : 3-5 : 0.5-2 混合均匀，装入铂金坩埚中，然后放入马弗炉，以温度 10-50°C 的速率升至温度 350-600°C，恒温 3-96 小时，得到化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末，所述含 Cs 化合物为 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CsBF<sub>4</sub>；含 F 为化合物 CsF 或 CsBF<sub>4</sub>；含 B 化合物为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 CsBF<sub>4</sub>；

b、将步骤 a 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末与助熔剂按摩尔比 1 : 0.1-1 混合均匀，再装入石英管中，以温度 10-50°C/h 的速率升温至 400-700°C，恒温 3-96 小时，然后以温度 0.5-1.5°C/天的速率降温至 330-450°C，再以温度 2-5°C/h 的速率降至 30°C，切开石英管，即得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体，所述含 Cs 化合物为 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CsBF<sub>4</sub>；含 F 为化合物 CsF、CsBF<sub>4</sub> 或 HF；含 B 化合物为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 CsBF<sub>4</sub>；所述助熔剂为 CsF，H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，PbO 或 PbF<sub>2</sub>；

所述水热法生长氟硼酸铯非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行：

a、将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比 Cs : B : F = 0.5-2 : 3-5 : 0.5-2 混合均匀，装入铂金坩埚中，然后放入马弗炉，升至温度 350-600°C，恒温 3-96 小时，得到产物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末，所述含 Cs 化合物 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CH<sub>3</sub>COOCs；含 F 化合物 CsF 或 HF；含 B 化合物 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；

b、将步骤 a 得到的化合物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末，置入 5-30mL 去离子水中溶解，将不完全溶解的混合物在温度 20-50°C 下的超声波处理 5-30 分钟使其充分混合溶解；

c、将步骤 b 得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为 100mL 的高压反应釜的内衬中，并将反应釜旋紧密封；

d、将高压反应釜放置在恒温箱内，以温度 5-50°C/h 的速率升温至 150-350°C，恒温 3-15 天，再以温度 5-30°C/天的降温速率降至室温，即得到 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 非线性光学晶体；

所述室温溶液法生长氟硼酸铯非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行：

a、将含 Cs 化合物、含 B 化合物和含 F 化合物按摩尔比 Cs : B : F = 0.5-2 : 3-5 : 0.5-2 混合均匀，装入铂金坩埚中，然后放入马弗炉，升至温度 350-600°C，恒温 3-96 小时，得到产物 CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F 多晶粉末，所述含 Cs 化合物 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、CsF 或 CH<sub>3</sub>COOCs；含 F

化合物 CsF 或 HF；含 B 化合物  $H_3BO_3$  和  $B_2O_3$ ；

b、将步骤 a 得到的化合物  $CsB_4O_6F$  多晶粉末，放入洗干净玻璃容器中，加入 20-100mL 的去离子水，然后超声波处理 5-60 分钟，使其充分混合溶解，然后加入 HF 和 CsOH 调节溶液 pH 值 8-11；

c、将步骤 b 中装有溶液的容器用称量纸封口，放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中，将封口扎小孔将蒸发速率控制为 0.2-2mL/天，在室温下静置 5-20 天；

d、待步骤 c 中的溶液在容器底部长出晶体颗粒，直至晶体颗粒大小不再明显变化，生长结束，得到籽晶；

e、将剩余溶液用定性滤纸将晶粒及溶液中的其它杂质过滤，选择质量较好的籽晶，用铂金丝固定籽晶，将其悬挂于过滤后的溶液中，将封口扎小孔将蒸发速率控制为 0.2-2mL / 天，在室温下静置生长 10-30 天，得到  $CsB_4O_6F$  非线性光学晶体。

5、一种权利要求 3 所述的氟硼酸铯非线性光学晶体在制备 Nd:YAG 激光器所输出的 1064nm 的基频光进行 2 倍频、3 倍频、4 倍频、5 倍频或 6 倍频的谐波光输出的用途。

6、一种权利要求 3 所述的氟硼酸铯非线性光学晶体在制备产生低于 200nm 的深紫外倍频光输出中的用途。

7、一种权利要求 3 所述的化合物氟硼酸铯非线性光学晶体在制备倍频发生器、上或下频率转换器或光参量振荡器中的用途。

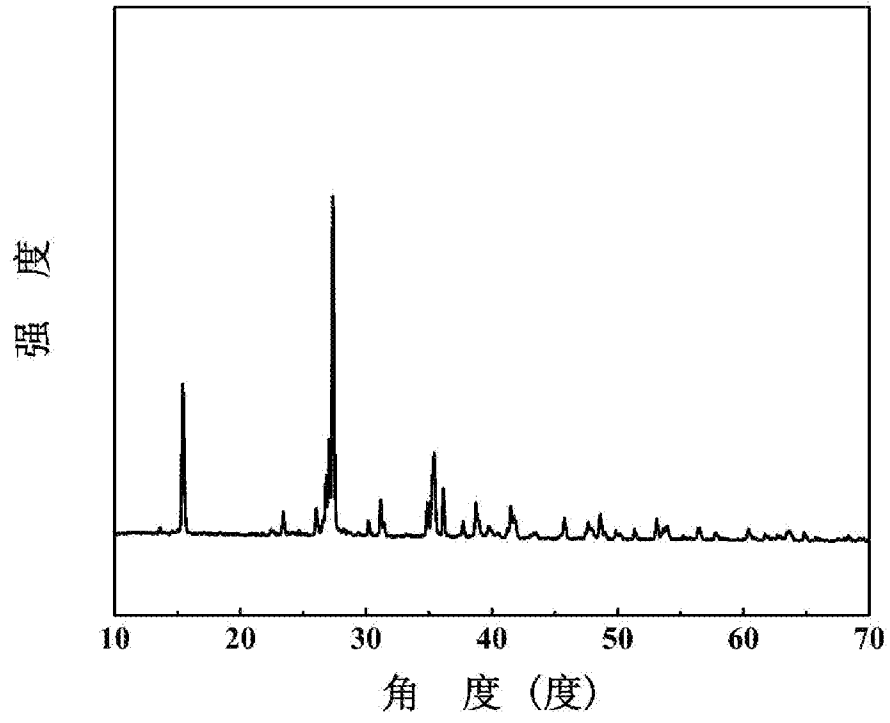


图 1

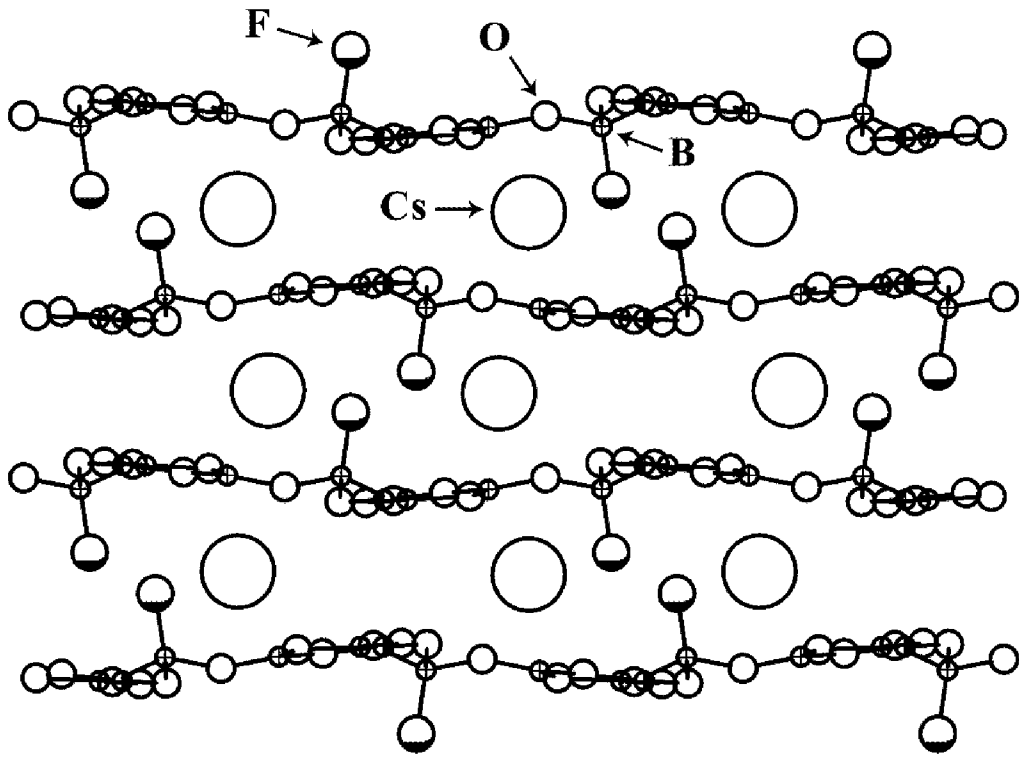


图 2

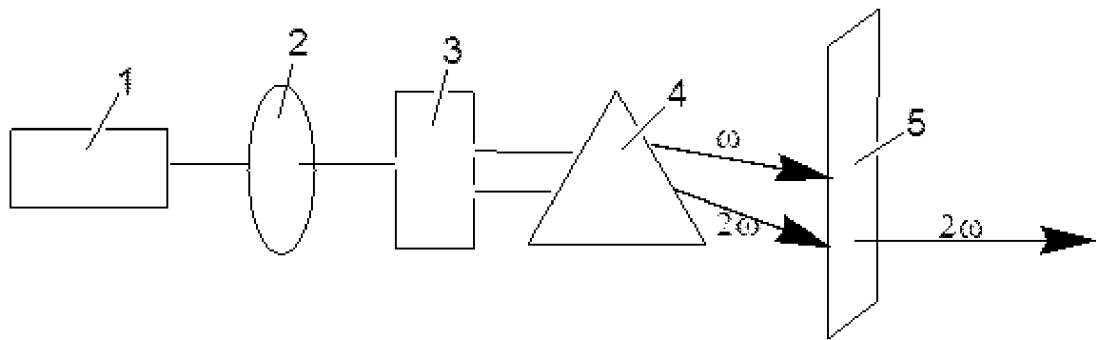


图 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/092331

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B 29/10 (2006.01) i; C30B 15/00 (2006.01) i; C30B 17/00 (2006.01) i; C30B 11/00 (2006.01) i; C30B 9/12 (2006.01) i; C30B 7/10 (2006.01) i; C30B 7/04 (2006.01) i; C01B 35/12 (2006.01) i; G02F 1/355 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B 29/-; C30B 15/-; C30B 17/-; C30B 11/-; C30B 9/-; C30B 7/-; C01B 35/-; G02F 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI, STN: 氟硼酸, 铯, 碱金属, 锂, 钠, 钾, 铷, 晶体, 固相法, 非线性, 激光, fluoric, boric, Cs, alkali metal, Li, Na, K, Rb, crystal+, solid state method, nonlinear, laser+

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Pavlikov, N. V. et al. "Sodium fluoride-boron oxide system" Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, vol 19 (6), 31 December 1974 (31.12.1974), ISSN: 0044-457X, page 1597, line 10 to page 1598, line 27, and figure 1	1-2
A	CN 101302647 A (THE XINJIANG TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS & CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 12 November 2008 (12.11.2008), description, page 2, line 5 to page 6, line 7	1-7
A	CN 102071465 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CAS), 25 May 2011 (25.05.2011), description, paragraphs 0006-0042	1-7
A	CN 101798707 A (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY, CAS), 11 August 2010 (11.08.2010), description, paragraphs 0013-0053	1-7
A	US 2017031091 A1 (PENN STATE RES. FOUND. et al.), 02 February 2017 (02.02.2017), description, paragraphs 0049-0237	1-7
PX	CN 106894085 A (THE XINJIANG TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS & CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 27 June 2017 (27.06.2017), description, paragraphs 0004-0049	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">01 December 2017</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">11 January 2018</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China</p> <p>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao</p> <p>Haidian District, Beijing 100088, China</p> <p>Facsimile No. (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">WANG, Fuqiang</p> <p>Telephone No. (86-10) 010-61648236</p>

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2017/092331

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101302647 A	12 November 2008	CN 101302647 B	26 September 2012
CN 102071465 A	25 May 2011	CN 102071465 B	16 January 2013
CN 101798707 A	11 August 2010	CN 101798707 B	13 June 2012
US 2017031091 A1	02 February 2017	WO 2017019746 A1	02 February 2017
CN 106894085 A	27 June 2017	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/092331

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>C30B 29/10(2006.01)i; C30B 15/00(2006.01)i; C30B 17/00(2006.01)i; C30B 11/00(2006.01)i; C30B 9/12(2006.01)i; C30B 7/10(2006.01)i; C30B 7/04(2006.01)i; C01B 35/12(2006.01)i; G02F 1/355(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C30B29/-; C30B15/-; C30B17/-; C30B11/-; C30B9/-; C30B7/-; C01B35/-; G02F1/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI, STN:氟硼酸, 铯, 碱金属, 锂, 钠, 钾, 铷, 晶体, 固相法, 非线性, 激光, fluoric, boric, Cs, alkali metal, Li, Na, K, Rb, crystal+, solid state method, nonlinear, laser+</p>																							
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>N.V.Pavlikov et al. "Sodium fluoride-boron oxide system" Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 第19卷, 第6期, 1974年 12月 31日 (1974 - 12 - 31), ISSN: 0044-457X, 第1597页第10行-第1598页第27行, 图1</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101302647 A (中国科学院新疆理化技术研究所) 2008年 11月 12日 (2008 - 11 - 12) 说明书第2页第5行-第6页第7行</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102071465 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2011年 5月 25日 (2011 - 05 - 25) 说明书第0006-0042段</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101798707 A (中国科学院理化技术研究所) 2010年 8月 11日 (2010 - 08 - 11) 说明书第0013-0053段</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2017031091 A1 (PENN STATE RES. FOUND. 等) 2017年 2月 2日 (2017 - 02 - 02) 说明书第0049-0237段</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106894085 A (中国科学院新疆理化技术研究所) 2017年 6月 27日 (2017 - 06 - 27) 说明书第0004-0049段</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	N.V.Pavlikov et al. "Sodium fluoride-boron oxide system" Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 第19卷, 第6期, 1974年 12月 31日 (1974 - 12 - 31), ISSN: 0044-457X, 第1597页第10行-第1598页第27行, 图1	1-2	A	CN 101302647 A (中国科学院新疆理化技术研究所) 2008年 11月 12日 (2008 - 11 - 12) 说明书第2页第5行-第6页第7行	1-7	A	CN 102071465 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2011年 5月 25日 (2011 - 05 - 25) 说明书第0006-0042段	1-7	A	CN 101798707 A (中国科学院理化技术研究所) 2010年 8月 11日 (2010 - 08 - 11) 说明书第0013-0053段	1-7	A	US 2017031091 A1 (PENN STATE RES. FOUND. 等) 2017年 2月 2日 (2017 - 02 - 02) 说明书第0049-0237段	1-7	PX	CN 106894085 A (中国科学院新疆理化技术研究所) 2017年 6月 27日 (2017 - 06 - 27) 说明书第0004-0049段	1-7
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	N.V.Pavlikov et al. "Sodium fluoride-boron oxide system" Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 第19卷, 第6期, 1974年 12月 31日 (1974 - 12 - 31), ISSN: 0044-457X, 第1597页第10行-第1598页第27行, 图1	1-2																					
A	CN 101302647 A (中国科学院新疆理化技术研究所) 2008年 11月 12日 (2008 - 11 - 12) 说明书第2页第5行-第6页第7行	1-7																					
A	CN 102071465 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2011年 5月 25日 (2011 - 05 - 25) 说明书第0006-0042段	1-7																					
A	CN 101798707 A (中国科学院理化技术研究所) 2010年 8月 11日 (2010 - 08 - 11) 说明书第0013-0053段	1-7																					
A	US 2017031091 A1 (PENN STATE RES. FOUND. 等) 2017年 2月 2日 (2017 - 02 - 02) 说明书第0049-0237段	1-7																					
PX	CN 106894085 A (中国科学院新疆理化技术研究所) 2017年 6月 27日 (2017 - 06 - 27) 说明书第0004-0049段	1-7																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>"&amp;" 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 12月 1日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2018年 1月 11日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10) 62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>王富强</p> <p>电话号码 (86-10) 010-61648236</p>																					

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/092331

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101302647	A	2008年 11月 12日	CN	101302647	B	2012年 9月 26日
CN	102071465	A	2011年 5月 25日	CN	102071465	B	2013年 1月 16日
CN	101798707	A	2010年 8月 11日	CN	101798707	B	2012年 6月 13日
US	2017031091	A1	2017年 2月 2日	WO	2017019746	A1	2017年 2月 2日
CN	106894085	A	2017年 6月 27日	无			